

# **Untersuchungen zur Synthese neuer Schwefel-Ringe**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Eckart Wilhelm**

aus Wilhelmshaven

Marburg 1966

---

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



# **Untersuchungen zur Synthese neuer Schwefel-Ringe**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Eckart Wilhelm**

aus Wilhelmshaven

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Philipps-Universität Marburg/Lahn als  
Dissertation angenommen am 19.1.1966

Tag der mündlichen Prüfung am 26.1.1966

Berichterstatter: Prof. Dr. Max Schmidt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Carl Mahr

### Meiner Mutter in Dankbarkeit



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1964 bis November 1965 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Max S c h m i d t,

möchte ich für seine vielen Anregungen und wertvollen Ratschläge und die mir jederzeit großzügig gewährte Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Hellner und Herrn Dr. Kutoglu für die Bestimmung der Struktur von Cyclododekaskchwefel,  $S_{12}$ .



# Inhaltsverzeichnis

|        |                                                                                      |    |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Aufgabenstellung                                                                     | 1  |
| 2.     | Allgemeines zur Stabilität mittlerer Ringe                                           | 2  |
| 3.     | Beschreibung der Ergebnisse                                                          | 4  |
| 3.1.   | Sulfane                                                                              | 4  |
| 3.1.1. | Synthese und Isolierung der Sulfane                                                  | 4  |
| 3.1.2. | Sulfan-Analyse mit Hilfe der Kernmagne-<br>tischen-Resonanz-Spektroskopie            | 7  |
| 3.2.   | Analoge Untersuchungen der Chlorsulfane                                              | 8  |
| 3.3.   | Synthese von $S_6$ -Schwefel                                                         | 9  |
| 3.3.1. | Ringbildung nach dem Verdünnungsprinzip                                              | 9  |
| 3.3.2. | Bestimmung des Molekulargewichts                                                     | 10 |
| 3.3.3. | Isolierung des rhomboedrischen Schwefels<br>- Trennung von $S_8$ -Schwefel           | 13 |
| 3.3.4. | Beständigkeit von $S_6$ und andere Eigenschaften<br>im Vergleich mit Engels Schwefel | 13 |
| 3.4.   | Reaktionen zu weiteren Schwefelringen                                                | 14 |
| 3.5.   | Der Schwefel-Zehnring                                                                | 15 |
| 3.5.1. | Bildung und Isolierung nach dem früheren<br>Reaktionsverfahren                       | 15 |
| 3.5.2. | Reaktion nach dem Verdünnungsprinzip                                                 | 16 |
| 3.5.3. | Eigenschaften des kristallinen Nebenprodukts                                         | 16 |
| 3.5.4. | Molgewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff                                         | 17 |
| 3.6.   | Der Schwefel-Zwölfring                                                               | 17 |
| 3.6.1. | Untersuchung physikalischer Merkmale                                                 | 17 |
| 3.6.2. | Reaktion zu $S_{12}$ neben $S_6$                                                     | 18 |
| 3.6.3. | Röntgenstruktur-Analyse                                                              | 19 |

|        |                                                                                    |    |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.     | Beschreibung der Versuche                                                          | 26 |
| 4.1.   | Ausgangsstoffe - Sulfane                                                           | 26 |
| 4.1.1. | Darstellung von Sulfanen aus Rohöl                                                 | 26 |
| 4.1.2. | Synthese reiner Sulfane und Abtrennung<br>langkettiger Sulfane aus Rohölen         | 32 |
| 4.2.   | Chlorsulfane - Reindarstellung und Umsetzung<br>zu Homologen mittlerer Kettenlänge | 38 |
| 4.3.   | Synthese des $S_6$ -Schwefels                                                      | 41 |
| 4.3.1. | Ringbildung mit Hilfe des Verdünnungsprinzips                                      | 41 |
| 4.3.2. | Molekulargewichtsbestimmung im<br>Mechrolab 301A                                   | 44 |
| 4.3.3. | Trennung eines Gemisches von $S_6$ und $S_8$                                       | 47 |
| 4.4.   | Reaktionen zur Bildung von $S_7$ - und $S_9$ -Ringen                               | 50 |
| 4.5.   | Umsetzungen zur Synthese eines Schwefel-<br>Zehnrings                              | 51 |
| 4.5.1. | Früheres Reaktionsverfahren                                                        | 51 |
| 4.5.2. | Analyse und Eigenschaften des isolierten<br>Produkts                               | 52 |
| 4.5.3. | Reaktion im Schwefelkohlenstoff-Äther-Medium                                       | 53 |
| 4.5.4. | Elementar-Analyse der gefundenen Kristalle                                         | 54 |
| 4.5.5. | Messungen im Mechrolab mit Schwefelkohlenstoff                                     | 55 |
| 4.5.6. | Untersuchungen einiger physikalischer<br>Eigenschaften                             | 58 |
| 4.6.   | Bildung des Schwefel-Zwölfrings                                                    | 63 |
| 4.6.1. | Synthese von $S_{12}$ neben $S_6$                                                  | 63 |
| 4.6.2. | Umsetzung langkettiger Sulfane                                                     | 64 |
| 4.6.3. | Stabilität von $S_{12}$                                                            | 65 |
| 5.     | Zusammenfassung                                                                    | 67 |
| 6.     | Literatur                                                                          | 69 |

## 1. Aufgabenstellung

Die Synthese von Schwefel-Schwefel-Bindungen durch Kondensation von S-H-Gruppen mit S-Halogen-Gruppen erfolgt in glatter Reaktion unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Bei der Umsetzung von Sulfanen mit Chlorsulfanen läßt sich der Reaktionsablauf so steuern, daß dabei entweder Sulfane oder Chlorsulfane größerer Kettenlänge entstehen<sup>1, 2, 3)</sup>.

Sorgt man jedoch dafür, daß Sulfan und Chlorsulfan in äquimolarem Verhältnis miteinander reagieren, so sollte bei geeigneter Reaktionsführung die Synthese von ringförmigen Schwefel-Molekülen möglich sein, deren Größe von der Wahl der Reaktionspartner abhängt.

Von allen Erscheinungsformen des elementaren Schwefels kennt man bis heute nur eine Form, die bei Raumtemperatur stabil ist, nämlich den  $S_8$ -Ring. Die einzige andere bekannte, niedermolekulare Verbindung ist der unbeständige  $S_6$ -Ring, dessen Bildungsmechanismus aus Thioschwefelsäure noch völlig ungeklärt ist.

Für einen besseren Einblick in die Bindungsverhältnisse im elementaren Schwefel wäre die Kenntnis weiterer niedermolekularer Schwefelringe von großem Wert.

Es war das Ziel vorliegender Arbeit, solche neuen ringförmigen Schwefel-Moleküle aufzubauen, die sich in ihrer Größe vom gewöhnlichen Schwefel-Achtring unterscheiden.

Im folgenden wird beschrieben, wie weit diese Aufgabe gelöst werden konnte.

## 2. Allgemeines zur Stabilität mittlerer Ringsysteme

Die Bildung einer ringförmigen Verbindung aus einem kettenförmigen Molekül mit reaktiven Endgruppen erfolgt unterschiedlich leicht, je nach Größe des entstehenden cyclischen Gebildes. In der organischen Chemie sind homologe Reihen cyclischer Verbindungen auf ihre Bildungstendenz hin untersucht worden. Dabei betreffen die Überlegungen A. v. Baeyers über die auftretende Ringspannung hauptsächlich die kleinen Ringe und sind nach E. Mohr <sup>4)</sup> für Ringe mit mehr als fünf Ringgliedern bedeutungslos. Betrachtet man aber die größeren Ringverbindungen einer homologen Reihe, so findet man bei deren Bildungstendenz ein Minimum meist bei den neun- bis elfgliedrigen Ringen. Die Lage des Minimums ist bei manchen Ringsystemen verschoben. Die Ursache dafür kennt man im einzelnen nicht immer, sie ist teilweise sicher in der speziellen Feinstruktur des Moleküls begründet. Wenn sich auch aus den bei cyclischen Kohlenstoff-Verbindungen gewonnenen Erfahrungen keine direkten Schlüsse auf die Verhältnisse bei Schwefelringen ziehen lassen, so wäre doch das Auffinden eines Minimums in der Bildungstendenz auch in der homologen Reihe der Schwefelringe nicht verwunderlich.

Weshalb von allen Verbindungen des Schwefels mit sich selbst der achtegliedrige Ring die stabilste Form darstellt, bedarf auch heute noch der Klärung. Man kennt seit Ende des letzten Jahrhunderts bereits eine weitere niedermolekulare Form, den rhomboedrischen S<sub>6</sub>-Schwefel, den R. C. Engel <sup>5)</sup> beim Zerfall des Thiosulfats in salzsaurer Lösung entdeckte. 1914 untersuchte A. H. Aten <sup>6)</sup> die unbeständige Verbindung genauer und erkannte bereits, daß es sich dabei um einen Sechsring handelt. Man weiß heute auf Grund der Röntgenstrukturanalyse von J. Donohue <sup>7)</sup>, daß dieser Sechsring in der Sessel-Konformation vorliegt und die Bindungswinkel um etwa 6° kleiner sind als beim Achtring. Die Strukturaufklärung

des  $S_6$  erwies sich als besonders schwierig wegen der Unbeständigkeit von  $S_6$  gegenüber Röntgenstrahlung.

Wie es zur Bildung des Sechsrings beim Zerfall der Thioschwefelsäure kommt, ist noch nicht bekannt. Aber die Existenz dieses gespannten Ringsystems hat zu Berechnungen und Hypothesen über die Beständigkeit anderer cyclischer Schwefelmoleküle Anlaß gegeben.

L. Pauling<sup>8)</sup> sieht die Ursache für die Stabilität des Schwefelachtrings in den Kräften, die die Orientierung um die Schwefel-Schwefel-Einfachbindung bestimmen. Der Dihedralwinkel kettenförmiger Schwefelverbindungen wie  $H_2S_2$  wird nach seiner Ansicht im wesentlichen von der Abstoßung der  $p\pi$ -Elektronen bestimmt, die am größten ist, wenn die  $p\pi$ -Orbitale der beiden Schwefel-Atome in der selben Ebene liegen und auf null absinkt, wenn diese Orbitale in zueinander orthogonalen Ebenen liegen. Aus experimentellen Untersuchungen der Winkel kettenförmiger Schwefelverbindungen folgert Pauling Normalwerte für den Dihedralwinkel  $\gamma = 100^\circ$  und den Bindungswinkel  $\beta = 105^\circ$ . Diese Winkel sind allgemein durch die Beziehung

$$(1) \quad \sin^2 \gamma/2 = \frac{\cos(2\pi/n) + \cos\beta}{1 + \cos\beta}$$

mit einander verknüpft, wenn es sich um symmetrische, gewellte Ringe (mit Punktgruppen-Symmetrie  $\bar{m}2$ ) handelt, die  $n$  Atome enthalten ( $n$  = gerade Zahl). Die Stabilität des  $S_8$ -Rings mit einem Bindungswinkel von  $105^\circ$  und einem Dihedralwinkel von  $102^\circ$  liegt also nach Pauling an der geringen Abweichung von den normalen Werten. Für andere Ringgrößen berechnen sich folgende Abweichungen für den Torsionswinkel  $\gamma$ , wenn man für  $\beta$   $105^\circ$  einsetzt:

| $n$ | $\Delta\gamma$ |
|-----|----------------|
| 6   | $-30,4^\circ$  |
| 8   | $2^\circ$      |
| 10  | $19^\circ$     |
| 12  | $29,7^\circ$   |

Demnach müßte ein Schwefel-Zehnring beständiger als der Sechsring sein, während ein Zwölfring ungefähr die gleiche Stabilität wie  $S_6$  aufweisen sollte.

Die neueren Untersuchungen von J. Donohue<sup>7)</sup> haben ergeben, daß auch der Schwefel-Achtring nicht ganz ohne Ringspannung ist, was jedoch nicht einmal  $1/10$  des Wertes von  $S_6$  ausmacht. Nach seinen Berechnungen ist der Schwefel-Zehnring ein Gebilde mit einer geringfügig höheren Ringspannung als  $S_6$ .

Nach Untersuchungen von Berkowitz und Marquart<sup>9)</sup> sind für mittlere und große Ringe ( $S_{10}$ ,  $S_{12}$ ... $S_{16}$ ) keine großen Abweichungen in ihrer Stabilität zu erwarten. Aus ihren experimentell abgeleiteten Bindungsenergien für die Ringstrukturen  $S_n$  ( $n = 2$  bis  $10$ ) geht hervor, daß die Stabilität vom  $S_6$ -Ring über  $S_7$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$  zum  $S_8$ -Ring zunimmt.

In der Energie pro Bindung unterscheiden sich demnach  $S_{10}$  und  $S_8$  nur um etwa  $0,2$  kcal/Mol. Die Autoren stimmen darin mit den Angaben von N.W. Luft<sup>10)</sup> überein.

### 3. Beschreibung der Ergebnisse

#### 3.1. Sulfane

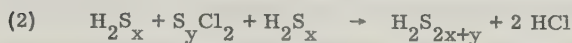
##### 3.1.1. Synthese und Isolierung von Sulfanen aus Rohöl

Aus einer konzentrierten Natriumpolysulfidlösung erhält man durch Säurezersetzung bei tiefer Temperatur in überschüssiger Salzsäure das Rohöl, ein Gemisch von Sulfanen verschiedener Kettenlänge mit den Hauptbestandteilen Tetrasulfan, Pentasulfan und Hexasulfan.

Daneben sind geringe Mengen der höheren und niederen Sulfane vorhanden. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien, besonders des verwendeten  $Na_2S$ , entscheidet über die Ausbeute und Stabilität des Rohsulfans. Darüber hinaus ist bei verunreinigtem Natriumsulfid die

Abtrennung der wässrigen Phase durch Nebenprodukte erschwert, was zur raschen Zersetzung des Rohsulfans führt. Das reine, hellgelb gefärbte ölige Produkt kann über  $P_4O_{10}$  ohne wesentliche Veränderung im Froster bei  $-15^{\circ}C$  mehrere Monate aufbewahrt werden.

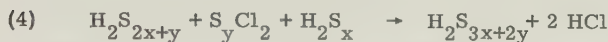
Durch Krackdestillation der langkettigen Sulfane entstehen die reaktiven Stoffe Disulfan und Trisulfan unter Abspaltung von Schwefel. Aus diesen lassen sich definierte Sulfane größerer Kettenlänge aufbauen, wenn die Reaktion eindeutig nach folgendem Schema verläuft:



Um Nebenreaktionen wie



und Folgereaktionen wie zum Beispiel



zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß der vorgelegte Reaktionspartner - in Gleichung (2) das Sulfan, mit Chlorsulfan sind analoge Umsetzungen ebenso durchführbar - stets im Überschuß vorhanden ist. Auf diese Weise sind Sulfane bis zum Oktasulfan synthetisiert worden ( $x = 1, 2$   $y = 1$  bis 4).

Die Reaktion wird durch langsames Zutropfen des zweiten Reaktionspartners bei tiefer Temperatur durchgeführt, so daß die kleine Reaktionsgeschwindigkeit ein vorheriges Durchmischen zuläßt. Der theoretisch erforderliche hohe Überschuß, um das gewünschte Produkt in über 90 proz. Reinheit zu erhalten, wird weiter reduziert von der unterschiedlich großen Reaktivität der verschieden langkettigen Reaktionspartner wie  $H_2S_x$  und z. B.  $H_2S_{2x+y}$  (s. Gleichung (4)). Das heißt, das ursprüngliche Sulfan reagiert eher, so daß die Reaktion nach Gleichung (2) statt nach Gl. (4), also bevorzugt im gewünschten Sinne, abläuft.

Die entstehenden Produkte ließen sich tatsächlich in guter Reinheit darstellen, solange nicht zu langkettige Verbindungen gebildet wurden. Wenn zur Synthese von höheren Sulfanen der oben beschriebene Weg zweimal nacheinander angewandt werden muß, ist eine 90 proz. Reinheit des gesuchten Endprodukts nicht mehr zu erwarten.

Die reinen Sulfane sind verschieden lange haltbar. Besonders empfindlich, ihrer Reaktivität entsprechend, sind das Di- und Trisulfan, die andererseits jedoch durch einfache Destillation bei 12 bzw. 0,5 Torr über 95 % rein zu erhalten sind. Die von Fehér<sup>11)</sup> beschriebenen komplizierten Apparaturen zur Reinigung von Di- und Trisulfan wurden durch möglichst einfache, herkömmliche Geräte ersetzt, da die Siedepunkte der destillierbaren Sulfane weit genug auseinanderliegen. Bei der Destillation von Disulfan bei Wasserstrahlvakuum besteht keine Gefahr, daß Trisulfan mit übergeht, solange die Temperatur des Wasserbads 20° nicht übersteigt. Ebenso gelingt eine Isolierung von Trisulfan aus einem Gemisch mit Di- und Tetrasulfan auf einfache Weise durch Destillation im Ölpumpenvakuum. Die Bestätigung für die Reinheit des Destillats brachte in jedem Fall die NMR-Analyse.

Am besten zu konservieren sind die Sulfane offenbar in einem Dewargefäß mit fester Kohlensäure bei -78°C. Um Spuren Feuchtigkeit zu absorbieren, wurden die Proben mit wenig  $P_4O_{10}$  versetzt. Auf diese Weise waren die meisten Substanzen über viele Wochen haltbar, ohne Zersetzungserscheinungen zu zeigen.

Eine Methode zur Abtrennung von langkettigen Sulfanen aus einem Gemisch mit niederen ist auf Grund von Löslichkeitsunterschieden der Sulfane in absolutem Äther gegeben. Es zeigte sich im Löslichkeitsverhalten der reinen Sulfane ein bemerkenswerter Sprung zwischen Penta- und Hexasulfan, so daß sich mit Äther alle niederen Sulfane herauslösen lassen. Diese Methode gestattet keine Isolierung reiner Produkte, jedoch ist ohne großen präparativen Aufwand aus gewöhnlichem Rohsulfan mit Hilfe mehrerer Äther-Extraktionen eine Anreicherung des Hexasulfan-Anteils auf 75 bis 80 % möglich - je

nach anfänglicher Zusammensetzung des Rohöls.

Darüber hinaus ist auch eine Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}_7$  möglich, wenn man dem Äther Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1 : 1 zusetzt. Dabei konnten in einem Rohöl, das besonders reich an langkettigen Sulfanen war, eine Abtrennung der niederen Sulfane, einschließlich  $\text{H}_2\text{S}_7$ , von  $\text{H}_2\text{S}_8$  und den folgenden Homologen erreicht werden. Das NMR-Spektrum bestand aus einem Peak, der sich in keiner Weise aufspalten ließ.

### 3.1.2. Sulfan-Analyse mit Hilfe der Kernmagnetischen-Resonanz-Spektroskopie

Die Analyse der Sulfane beschränkte sich früher auf Angaben über die durchschnittliche Zusammensetzung, die aus der Zersetzungsanalyse resultierten. Die dann folgende Raman-Spektroskopie-Untersuchungen waren bereits in der Lage, Sulfane verschiedener Kettenlänge nebeneinander zu bestimmen, wenn sie im Gemisch nicht in zu geringer Konzentration vorlagen.

Die Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie stellt nunmehr die eleganteste Methode zur Analyse der Sulfane dar. Sie übertrifft die Leistungsfähigkeit der Raman-Spektroskopie weit. So gelang der Nachweis geringer Mengen von  $\text{H}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_2$  im Rohöl erst mit Hilfe der NMR-Analyse. Außerdem reicht sie noch weiter in den Bereich der langkettigen Sulfane, als es die Raman-Spektroskopie vermag.

Für die Durchführung der Analyse ist nur sehr wenig Substanz als solche oder auch in  $\text{CS}_2$ -Lösung notwendig. Die Auswertung des Spektrums gestattet relativ genaue Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der untersuchten Probe. Für die langkettigen Sulfane ist eine Zuordnung bis  $\text{H}_2\text{S}_6$  gesichert. Darüber hinaus vermochte das verwendete NMR-Gerät "Varian A 60" (60 MHz) bei höchster Auflösung zwei weitere unterscheidbare Peaks aufzuzeichnen, die dem Heptasulfan bzw. dem Oktasulfan samt den längerkettigen

Sulfanen zuzuordnen sind. Eine Auftrennung über das Oktasulfan hinaus scheint ohne größeren apparativen Aufwand nicht möglich.

### 3.2. Analoge Untersuchungen der Chlorsulfane

Die käuflichen Produkte  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sind mit Zersetzungsprodukten verunreinigt. Die Destillation erfolgt beim Dichlormonosulfan am besten über eine kurze Kolonne, wobei die Zugabe von etwas  $\text{PCl}_3$  bei der Destillation stabilisierend wirkt. Die Zersetzung des Produkts führt zu dem Gleichgewicht:



Daher wurde das destillierte  $\text{SCl}_2$  nach Möglichkeit sofort weiter umgesetzt.

Das Dichlordisulfan ist dagegen in reinem Zustand relativ stabil und läßt sich bereits durch gewöhnliche Vakuumdestillation rein erhalten.

Die höheren Chlorsulfane wurden nach der oben erörterten Synthese (Kapitel 3.1.1. Gl. 3) hergestellt. Von diesen ist nur noch das Dichlortrisulfan unzersetzt destillierbar. Sie bilden bei der Synthese den nicht flüchtigen Rückstand, der nach Entfernen des überschüssigen Reaktionspartners in fast reiner Form zurückbleibt.

Analog den Sulfanen tritt hier eine starke Löslichkeitsabnahme in Diäthyläther von  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  zu  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  auf, die ebenso gut zur Abtrennung der niederen Chlorsulfane benutzt werden kann.

Die Analyse der entstandenen Stoffe beschränkte sich auf die Bestimmung des Chlorgehalts nach der Methode von H. Böhme und E. Schneider<sup>12)</sup>, die mit geringen Abwandlungen zu guten Ergebnissen führte.

### 3.3. Synthese von S<sub>6</sub>

#### 3.3.1. Ringbildung nach dem Verdünnungsprinzip

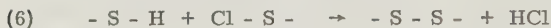
Die Synthese vielgliedriger Ringsysteme scheitert oftmals daran, daß statt einer Ringschluß-Reaktion, also einer intramolekularen Verbindung der Enden eines kettenförmigen Moleküls, die stets auch mögliche Reaktion der Enden verschiedener Moleküle eintritt. Diese Konkurrenzreaktion führt meist weiter zu höher molekularen Gebilden, die dann nur noch mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines großen Rings kommen. Die spezielle Konfiguration eines langkettigen Moleküls, die für die intramolekulare Reaktion benötigt wird, tritt im allgemeinen viel seltener ein als das Zusammentreffen der Enden verschiedener Moleküle. Daher wird die Ringbildung mit wachsender Kettenlänge immer weniger wahrscheinlich.

Führt man die Reaktion aber in verdünnten Lösungen durch, so ändern sich die Verhältnisse für die intermolekulare Reaktion - es tritt eine merkliche Verzögerung ein - während der Ringschluß weiterhin mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgt wie in konzentrierter Lösung. Bei der geeigneten Arbeitsweise ist trotz hoher Verdünnung nur ein relativ kleiner Reaktionsraum nötig, wenn man die Partner nur langsam genug in das Reaktionsmedium zutropfen läßt und damit ein Anwachsen ihrer Konzentration verhindert. Die Geschwindigkeit der Ringschlußreaktion entscheidet über die Zugabe der Reaktionspartner.

Im allgemeinen kann bei der Reaktion nach dem Verdünnungsprinzip eine höhere Temperatur die Ringbildung nur begünstigen, jedoch sind dieser Möglichkeit Grenzen gesetzt, wenn das cyclische Produkt thermisch instabil ist. Eine Steigerung der Temperatur ließ sich im vorliegenden Fall auch auf Grund der Wahl des Reaktionsmediums Diäthyläther nur in einem engen Bereich vornehmen.

Die Wahl von Äther als Reaktionsmedium war einmal durch seine Funktion als Protonenakzeptor für den entstehenden Chlorwasserstoff gegeben - die anfänglichen Versuche mit Toluol hatten zu sehr langsamen Umsetzungen geführt - zum andern war der niedrige Siedepunkt des Äthers auch von Vorteil bei der Isolierung des entstandenen Produkts, da es sich um instabile und temperaturempfindliche Moleküle handelt.

Die Umsetzung von Tetrasulfan und Dichlordisulfan in Ätherlösung wurde bei tiefer Temperatur ( $-20^{\circ}$ ) begonnen, da sich gezeigt hatte, daß die Knüpfung einer S-S-Bindung nach Gl. (6)



bereits bei Trockeneis-Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Bei einer weiteren Umsetzung mit einer Reaktionstemperatur von  $0^{\circ}$  konnte die Rohausbeute von 36 % auf 52 % gesteigert werden. Das erhaltene Reaktionsprodukt ergab nach mehrfacher Extraktion mit Benzol beim vorsichtigen Einengen dieser Lösung ein kristallines Rohprodukt orangegelber Färbung, das weder Chlor- noch S-H-Gruppen enthielt. Das entscheidende Kriterium war jedoch in dem Molekulargewicht der Substanz zu sehen.

### 3.3.2. Bestimmung des Molekulargewichts

Für die Untersuchungen des Molekulargewichts stand das Gerät Osmometer 301A der Firma Mechrolab zur Verfügung. Das Osmometer mißt auf indirekte Weise Dampfdruck-Differenzen von Lösungen und dem zugehörigen Lösungsmittel.

Für die praktische Durchführung vereinigt dieses Gerät eine Reihe vorzüglicher Eigenschaften in sich, mit deren Hilfe die exakte Bestimmung des Molekulargewichts im Falle der wenig stabilen Schwefel-Moleküle überhaupt erst möglich war.

1. Die benötigte Substanzmenge beschränkt sich pro Einwaage auf  $1/13$  Millimol und weniger, was etwa 15 mg  $S_6$ -Schwefel entspricht.
2. Die Messung ist in wenigen Minuten durchgeführt.
3. Die Meßtemperatur liegt in einem günstigen Bereich (37 Grad C).
4. Die zu erreichende Genauigkeit liegt für die meisten Substanzen bei 1 % mit guter Reproduzierbarkeit.

Als Lösungsmittel ist Benzol für die meisten Bestimmungen geeignet und wurde hier ebenfalls verwendet. Die Löslichkeit des zu analysierenden Schwefels lag im allgemeinen über dem für optimale Werte geforderten Betrag des Osmometers.

Zunächst mußte jedoch für Benzol eine Eichkurve aufgenommen werden, die für die folgenden Messungen Gültigkeit hatte. Mit der Testsubstanz Azobenzol wurden mehrere Proben mit steigender Konzentration gemessen und die erhaltenen Werte gegen die Konzentration der Lösungen aufgetragen. Daraus ergab sich für den untersuchten Bereich von 0,01 bis 0,10 molaren Lösungen eine Gerade mit guter Genauigkeit.

Um bei den folgenden Messungen für die Berechnung des Molekulargewichts von der graphischen Darstellung unabhängig zu sein, wurde die Gleichung der erhaltenen Geraden den weiteren Berechnungen zugrunde gelegt. Da die Gerade durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes geht, hat sie die einfache Form:  $C_m = f \cdot \Delta R$ , wenn  $C_m$  die molare Konzentration der Lösung,  $\Delta R$  der Meßwert des Osmometers und  $f$  die Steigung der Geraden ist, die zu 0,2365 Mol/Ohm · Liter gefunden wurde.

Daher gilt die Beziehung:

$$(7) \quad C_m = 0,2365 \cdot \Delta R$$

Zunächst wurde das Molekulargewicht von gewöhnlichem  $S_8$ -Schwefel bestimmt, der besonders sorgfältig gereinigt wurde - zuletzt im Hochvakuum sublimiert. Die ersten Werte ergaben ein zu hohes Molekulargewicht, da sich etwas unlösliche Substanz in den Proben befand. Dies läßt sich nur durch Ringaufsprengung und Polymerisation erklären, was unter der Einwirkung von Tageslicht leicht geschehen kann. Aus einer Arbeit von P. D. Bartlett<sup>13)</sup> geht hervor, daß direktes Sonnenlicht schon nach dreistündiger Einwirkung den  $S_8$ -Ring zu 78 % aufbricht.

Nachdem dieser unlösliche Schwefel abgetrennt war, konnten Werte von 259 erhalten werden (theoretisch 256, 51). Die Abweichung von 1,5 % liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Für die Bestimmung des Molekulargewichts von  $S_6$ -Schwefel wurde eine geringe Menge nach Atens Methode hergestellt und sofort untersucht. Die erhaltenen Werte liegen alle etwas zu hoch:

|           |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|
| Molgew.   | 197, 8 | 200, 7 | 196, 9 |
| Abweichg. | 2, 8 % | 4, 3 % | 2, 3 % |

Das hat mehrere Gründe. Trotz aller Bemühungen blieben ganz geringe Mengen der eingewogenen Proben ungelöst (Beginnende Zersetzung). Andererseits muß mit Verunreinigungen an  $S_8$ -Schwefel gerechnet werden, der bei der Darstellung aus Thiosulfat auch entsteht.

Für die Rohsubstanz aus der Umsetzung von  $H_2S_4$  mit  $S_2Cl_2$  ergab sich ein Molgewicht von 214. Es lag nahe, die Erhöhung des Wertes von theoretisch 192, 4 auf 214 durch eine Verunreinigung von  $S_8$  zu erklären, was einem Anteil von 34 % entspräche. Eine Trennung von  $S_8$ - und  $S_6$ -Schwefel war früher<sup>14)</sup> bereits versucht worden, jedoch zeigte sich, daß bei einer chromatographischen Trennung sogar an sauerem Aluminiumoxid eine rasche Zersetzung des  $S_6$  eintritt und teilweise Umwandlung zu  $S_8$  erfolgt. Diese Beobachtung stimmt mit den Aussagen von Bartlett, Lohaus und Weis<sup>15)</sup> überein.

### 3.3.3. Isolierung des rhomboedrischen Schwefels -

#### Trennung von $S_6$ -

Da nunmehr größere Mengen eines Gemischs von  $S_6$  und  $S_8$  vorlagen, wurde deren Trennung auf Grund von Löslichkeitsunterschieden in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Mischungen der beiden Lösungsmittel untersucht. Eine Auftrennung der Modifikationen gelang sowohl durch fraktionierte Extraktion des festen Produkts als auch beim fraktionierten Einengen der Lösungen am Rotavapor. In allen Lösungsmitteln zeigte sich eine geringfügig schlechtere Löslichkeit von  $S_6$  als  $S_8$ . Die abgefangenen Fraktionen wurden mit Hilfe der Molgewichtsbestimmung auf ihre Zusammensetzung untersucht. Es gelang eine Abtrennung von  $S_6$  mit dem Molgewicht von 195, was den Ergebnissen bei  $S_6$  nach Aten entspricht.

### 3.3.4. Beständigkeit von $S_6$ und andere Eigenschaften -

#### ein Vergleich mit Engels Schwefel

Eine Umwandlung von  $S_6$  in den beständigen  $S_8$  ist bei der wiederholten Molgewichtsbestimmung erst nach mehreren Tagen meßbar. Die Zersetzung von  $S_6$  erfolgt aber rascher, bleibt aber dann länger auf der Stufe polymerer Zwischenprodukte stehen. Die Umwandlung von  $S_6$  läßt sich unter dem Mikroskop sehr gut am Auftreten fadenförmiger Schwefelprodukte erkennen, die aus den orange gefärbten Kristallen emporwachsen. Die äußere Form der rhomboedrischen Kristalle bleibt dabei über lange Zeit erhalten, lediglich die Farbe des Stoffs ändert sich allmählich. Bei Erhaltung der äußeren Kristallform scheint das Herausdrängen polymerer Schwefelketten unumgänglich, wenn man die Dichte von  $S_6$  ( $2,21 \text{ g/cm}^3$ )<sup>7)</sup> mit der von  $S_8$  ( $2,07 \text{ g/cm}^3$ ) vergleicht. Die extrem kompakte Anordnung in der Elementarzelle des  $S_6$  erzwingt eine Vergrößerung des Volumens. Der Zerfall wird durch Einstrahlung energiereichen Lichts beschleunigt.

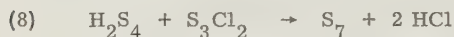
Die Untersuchungen des Schmelzpunktes ergaben kein scharf begrenztes Schmelzen, vielmehr ging beginnende Sublimation und Zersetzung in Aufweichen der Kristalle über ohne jegliche Unterbrechung des fließenden Übergangs.

Das Sublimieren unter schonenden Bedingungen bei 35° im Hochvakuum ergab ein Produkt, das wieder das gleiche Schmelzverhalten zeigte.

Das stets zum Vergleich herangezogene, nach der Methode von Engel dargestellte S<sub>6</sub>-Produkt zeigte bei den genannten Untersuchungen kein unterschiedliches Verhalten.

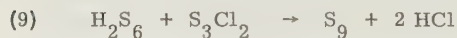
#### 3.4. Reaktion zu weiteren Schwefel-Ringen

Von den Erfahrungen dieser Umsetzung ausgehend, wurde versucht, aus Tetrasulfan und Dichlortrisulfan nach Gleichung



analog einen Schwefel-Siebenring aufzubauen. Die Reaktion verlief zunächst ohne erkennbare Änderung wie die zu S<sub>6</sub>, jedoch hatte sich über Nacht keine Fällung im Kolben ausgeschieden. Das beim Einengen der Ätherlösung entstehende ölige Produkt schien keine kristallinen Substanzen zu enthalten. Nach wenigen Stunden war das viskose orange gefärbte Öl erstarrt und blieb als solches unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es wurde nicht weiter untersucht.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung von S<sub>9</sub>-Schwefel nach



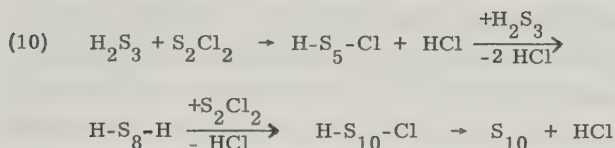
ergab ebenfalls ein öliges Produkt mit den gleichen Eigenschaften. Das erstarrte Öl schien amorph zu sein und war in CS<sub>2</sub> unlöslich.

Offenbar sind sieben- und neungliedrige Schwefel-Ringe - wenn sie bei der Reaktion überhaupt entstanden sind - so wenig beständig, daß sie sich innerhalb kurzer Zeit bereits zersetzen. Das gebildete polymere Produkt ist in CS<sub>2</sub> unlöslich.

### 3.5. Der Schwefel-Zehnring

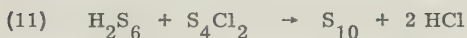
#### 3.5.1. Bildung und Isolierung nach dem früheren Reaktionsverfahren

Frühere Umsetzungen zum Schwefel-Zehnring<sup>14)</sup> erfolgten zunächst nach Gleichung



aus Trisulfan und Dichlordisulfan, eine Reaktion, die mit wenig Wahrscheinlichkeit in der gewünschten Weise verläuft und auch nur schlecht nach dem Verdünnungsprinzip zu steuern ist.

Jedoch wurde bereits bei dieser Reaktion eine kristalline Substanz isoliert, deren Molgewicht bei 294 lag (für  $\text{S}_{10}$  ist 320, 64 zu erwarten). Die danach folgenden Umsetzungen gingen von Hexasulfan und Dichlortetrasulfan aus:



wobei die Ausgangsstoffe beide weniger rein darstellbar waren. Die hierbei isolierten Produkte mehrerer Ansätze waren in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich, entsprechend den Molgewichten von 295 bis 312.

Die kristallinen Substanzen waren hell gelb-grün bis olivgrün gefärbt und waren gut löslich in Benzol. Sie zeigten nur geringe Beständigkeit, denn bereits nach 24 Stunden war das Molgewicht um 10 bis 20 Einheiten gesunken, was auf Zunahme an  $\text{S}_8$  zurückzuführen ist. Die Ausbeuten dieser Reaktionen waren gering. Die Reaktion sollte daher in einem größeren Maßstab im Sinne des Verdünnungsprinzips (s. Kapitel 3.3.1.) erneut durchgeführt werden.

### 3.5.2. Reaktion nach dem Verdünnungsprinzip in Schwefelkohlenstoff-Äther-Lösung

Hierzu war eine Veränderung des Reaktionsmediums notwendig, da sich die eingesetzte Menge Hexasulfan (5,8 g) und auch das Dichlortetrasulfan nur wenig in Äther lösen. Die Reaktionspartner lagen daher in  $\text{CS}_2$ -Lösung in den Tropftrichtern vor und wurden in ein Gemisch von  $\text{CS}_2$  und Äther (ca. 1:2) langsam zusammengegeben. Die Reaktion ergab beim Einengen ein öliges Produkt, aus dem eine kleine Menge hellgelber Kristalle ausfiel. Diese wurden abgetrennt und näher untersucht, das ölige Hauptprodukt schied danach zunächst noch eine weitere Menge der kristallinen Substanz aus, nach weiteren 10 Stunden hatte das orange Öl einen amorphen Bodenkörper ausgeschieden, der in  $\text{CS}_2$  nicht löslich war. Das Produkt ergab auch nach wiederholter Extraktion mit  $\text{CS}_2$  von  $40^\circ$  keine löslichen Anteile.

### 3.5.3. Eigenschaften des kristallinen Nebenprodukts

Beim Abtrennen des kristallinen Schwefels fiel seine schlechte Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln auf. In  $\text{CS}_2$  konnten merkliche Mengen (etwa 2 g/Liter) gelöst werden, ebenso erwies sich  $\text{CS}_2$  auch als gutes Lösungsmittel zur Abtrennung von Verunreinigungen. Die aus  $\text{CS}_2$  entstandenen Kristalle waren unter dem Mikroskop als klar durchsichtige quadratische Platten zu erkennen, die jedoch nach kurzer Zeit matt wurden und im Laufe einer Stunde sogar an den Kanten verwitterten. Das Produkt hatte nunmehr ein helles grünlich-gelbes Aussehen. Wie sich zeigen ließ, zerfällt das Kristallgitter, das  $\text{CS}_2$  eingebaut enthält, sobald das Produkt an der Luft liegt.

Bei der Elementar-Analyse des Schwefels blieb die Reaktion auf Chlor- und S-H-Gruppen aus. Die Verbrennungsanalyse sowie die Schwefelbestimmung nach Wurzschnitt bestätigten einen Schwefelgehalt von 99,85 %.

Das ölige Hauptprodukt der Umsetzung enthielt dagegen etwa 6 % Chlor, was nach der Analysenmethode für Chlorsulfane gefunden wurde.

#### 3.5.4. Molgewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff

Die Molgewichtsbestimmung des kristallinen Schwefels war auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in Benzol nicht möglich (etwa 0,4 g/Liter). Da nur Schwefelkohlenstoff bessere Lösungseigenschaften zeigte, wurde versucht, das Mechrolab Gerät auf  $\text{CS}_2$  zu eichen. Die Betriebstemperatur von  $37^\circ$  liegt für  $\text{CS}_2$  nur 9 Grad unter dessen Siedepunkt, so daß eine Einstellung des Gleichgewichts für den Sättigungsdampfdruck bei  $37^\circ$  nur schwer über längere Zeiträume zu erreichen war. Dementsprechend war keine Eichung des Geräts durch Aufnahme einer Meßreihe für verschiedene Konzentrationen mit Gültigkeit für alle weiteren Messungen möglich. Statt dessen mußten bei jeder Meßreihe erneut Werte für die Eichung des Geräts und darüber hinaus für eine Testsubstanz ermittelt werden. Nur so war aus einer Anzahl verschiedener Messungen eine sichere Bestimmung des Molgewichts möglich. Der Mittelwert von 4 Messungen, die eine Abweichung von  $\pm 5$  Einheiten zeigten, ergab ein Molgewicht von 384, was überraschend gut dem Wert von  $S_{12}$  entspricht (Theorie 384,77).

#### 3.6. Der Schwefel-Zwölfring

##### 3.6.1. Untersuchung physikalischer Merkmale

Das Produkt zeigte eine auffallend große Stabilität, da sich nach mehrfachem Einengen und erneutem Lösen in Schwefelkohlenstoff zur Abtrennung von Verunreinigungen keine Zersetzungserscheinungen zeigten. Die Untersuchung des Schmelzpunkts ergab für die Rohsubstanz einen Wert von  $140-141,5^\circ\text{C}$ , nach wiederholter Reinigung

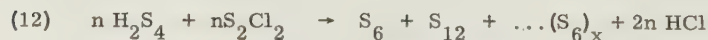
konnte dieser auf 145-146°C gesteigert werden. Die geschmolzene Substanz wurde nach dem Abkühlen und Rekrystallisieren, was nur nach Anreiben (mit einem Spatel) erfolgte, erneut zum Schmelzpunkt aufgeheizt, der nunmehr bei 114-116°C lag. Beim Schmelzen tritt demnach offensichtlich Zersetzung ein, was keineswegs verwunderlich ist, da auch  $S_8$  bei 145°C sich bereits teilweise zersetzt.

Untersuchungen des Sublimationsverhaltens ließen erkennen, daß die neue Schwefel-Form keine Neigung zur Sublimation zeigt. Bei langsamem Aufheizen entstand nach etwa 5 Stunden ein Anflug von Sublimat bei 110°C, was jedoch als Zersetzungsprodukt identifiziert wurde. Beim raschen Aufheizen war auch bei einer Temperatur dicht unter dem Schmelzpunkt keine Sublimation zu erreichen. Dies Ergebnis stimmt mit den Untersuchungen der Massenspektrometrie überein. Es konnten dabei außer den von  $S_8$ - und  $S_6$ -Schwefel gefundenen Massen keine Peaks gefunden werden, die höheren Massenwerten entsprachen.

Die bei früheren massenspektrometrischen Untersuchungen von  $S_8$  gefundenen Intensitäten höherer Massen entsprachen Werten für  $S_9$  und  $S_{10}$  in sehr geringer Menge. Hinweise für das Vorhandensein von  $S_{12}$  waren bei dieser Arbeit von Berkowitz und Chupka<sup>16)</sup> nicht angegeben.

### 3.6.2. Reaktion zu $S_{12}$ - neben $S_6$ -Schwefel

Die in Kapitel 3.3.1. beschriebene Umsetzung von Tetrasulfan und Dichlordisulfan wurde bei verändertem Reaktionsmedium ( $CS_2$ -Äther 1:3) wiederholt zur Prüfung, ob eine Reaktion nach Gleichung (12) eintritt



und das erwartete  $S_{12}$ -Produkt isoliert werden kann.

Die Reaktion war erfolgreich, wenn auch nur 2,5 %  $S_{12}$  erhalten werden konnten neben 52 %  $S_6$ -Rohprodukt und einem öligen Neben-

produkt. Eine hohe Ausbeute an  $S_{12}$  war auf Grund der geringen Bildungswahrscheinlichkeit des großen Rings neben der begünstigten Reaktion zu  $S_6$  nicht zu erwarten.

Eine gezielte Synthese zum Schwefel-Zwölfring aus Oktasulfan und Dichlortetrasulfan gelang nur zum Teil, da sich das Oktasulfan nicht in reiner Form herstellen ließ und sich darüber hinaus der genauen Analyse entzieht.

Mit etwa 40 %ig reinem Oktasulfan wurde bei einer analogen Umsetzung eine Ausbeute von 7,2 %  $S_{12}$  erlangt, was auf den tatsächlichen Gehalt von 40 % umgerechnet einer Ausbeute von 18 % der Theorie entspricht.

### 3.6.3. Röntgenstrukturanalyse des $S_{12}$ -Schwefels

Zunächst wurden die aus Schwefelkohlenstoff ausfallenden  $S_{12}$ -Kristalle untersucht, die nach Verdampfen des eingeschlossenen Lösungsmittels verwittert waren. Dies bestätigte eine Schwenkaufnahme eines "Kristalls", der etwa 4 Stunden vorher der Mutterlauge entnommen war. Sie zeigte die typischen Ringe einer Pulver-Aufnahme von amorphem Produkt.

Beständige Kristalle wurden dagegen aus Benzol erhalten. Durch langsames Abkühlen einer Lösung von  $S_{12}$  in Benzol von  $80^{\circ}$  konnten Kristalle von mehreren Millimetern Kantenlänge erhalten werden. Diese genügten den Anforderungen für die Aufnahmen zur Röntgenstruktur-Analyse, die im Institut für Mineralogie der Universität Marburg durchgeführt wurde.

Die Weißenberg-Aufnahmen von den aus Benzol erhaltenen Kristallen gaben gute Reflexe. Gegenüber Röntgenstrahlung ist  $S_{12}$  im Gegensatz zu  $S_6$ , bei dem die Kristall-Proben nach jeweils einer Stunde gewechselt werden mußten, stabil.  $S_{12}$  zeigte nach der ersten Serie Aufnahmen nach etwa 70 Stunden Bestrahlung noch keine Veränderung. Die Aufnahmen der 0. und 1. Schicht ergaben bereits die Gitterkonstanten des Kristalls, die sich eindeutig von den bisher bekannten Schwefel-Strukturen unterscheiden:

$$\begin{aligned} a &= 4,724 \text{ \AA} \quad \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 9,120 \text{ \AA} \quad \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 14,540 \text{ \AA} \quad \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Raumgruppe ist Pnnm,  $S_{12}$  kristallisiert wie der gewöhnliche  $S_8$ -Schwefel ( $\alpha$ ) orthorhombisch.

Mit den wenigen bisher auf ihre Struktur genau untersuchten Schwefel-Modifikationen <sup>17)</sup> konnte keine Übereinstimmung gefunden werden.

Dabei handelt es sich um:

### 1. Alpha-Schwefel, orthorhombisch

$$\begin{aligned} a &= 10,47 \text{ \AA} \\ b &= 12,87 \text{ \AA} \\ c &= 24,49 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 128 Schwefel-Atome als 16 Moleküle  $S_8$ , die Raumgruppe ist  $D_{2h}$ -Fddd, die Positions- und die thermischen Parameter sind mehrere Male bestimmt worden.

### 2. Beta-Schwefel, monoklin

$$\begin{aligned} a &= 11,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,96 \text{ \AA} \\ c &= 10,90 \text{ \AA} \quad \beta = 96,7^\circ \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 48 Schwefel-Atome sehr wahrscheinlich als 6 Moleküle  $S_8$ . Die Raumgruppe ist:

$$C_{2h}^5 - P2_1/c$$

### 3. Gamma-Schwefel, monoklin

Die Elementarzelle hat die Maße

$$\begin{aligned} a &= 8,57 \text{ \AA} \\ b &= 13,05 \text{ \AA} \\ c &= 8,23 \text{ \AA} \quad \beta = 112,9^\circ \end{aligned}$$

und enthält 32 Schwefel-Atome, vermutlich als 4 Moleküle  $S_8$ -Ring, doch diese Struktur ist noch nicht gänzlich bestimmt.

#### 4. Rho-Schwefel, rhomboedrisch

Die Werte der Elementarzelle sind

$a = 6,46 \text{ \AA}$     $\alpha = 115^\circ$ , sie enthält 6 Schwefel-Atome  
als 1 Molekül  $S_6$ . Die hexagonale Elementarzelle hat

$$a = 10,82 \text{ \AA}$$

$$c = 4,28 \text{ \AA} \quad \text{und enthält 3 Moleküle } S_6.$$

Die Positions- und thermischen Parameter der Atome sind bestimmt.

Mit diesem Vergleich war zunächst bestätigt, daß es sich bei dem vorliegenden kristallinen Schwefel um eine bisher nicht bekannte Modifikation handelt.

Zur Bestimmung der Zahl der Moleküle in der Elementarzelle  $N$  nach der Beziehung (13) war es nötig, die Dichte der  $S_{12}$ -Kristalle zu bestimmen.

$$(13) \quad N = \frac{D \cdot V \cdot N_L}{M}$$

Darin bedeuten  $D$ : Dichte der Substanz    $V$ : Volumen der Elementarzelle  $N_L$ : Loschmidt-Konstante und  $M$ : Molekulargewicht der Substanz.

#### Dichte-Bestimmung

Von den angegebenen Methoden übertrifft die Schwebemethode an Genauigkeit alle übrigen Verfahren. Es wurden Bestimmungen mit verschiedenen Lösungen durchgeführt, die zum Teil Veränderungen unterworfen waren.

1. Die Bestimmung mit Silbernitrat in wässriger Lösung war durch langsame Zersetzung und Abscheidung von schwarzem Silber auf den Kristallen fehlerhaft. Der Wert für die Dichte lag zu hoch.

2. Bestimmung mit Chloroform-Bromoform-Lösung.

Hierbei machte sich der höhere Dampfdruck der Lösung bemerkbar bei der Auswägung des Pyknometers, jedoch stimmt der gefundene Wert besser mit dem dritten überein.

### 3. Bestimmung mit Thallium-Formiat-Malonat-Lösung

Diese als "Clericis Lösung" häufig verwendete Lösung eignete sich gut für die Bestimmung der Dichte wasserunlöslicher Stoffe.

Ergebnisse:

1.  $D_{20}$  : 2,060 g/cm<sup>3</sup>
2.  $D_{20}$  : 2,050 g/cm<sup>3</sup>
3.  $D_{20}$  : 2,047 g/cm<sup>3</sup>

Zur Berechnung für die Zahl N in der Beziehung (13) wurde der Wert  $D_{20} = 2,047 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt. Es ergibt sich mit dem Molekulargewicht 384 für  $N = 2,0020$ , was gut mit dem aus der Struktur-Analyse geforderten Wert übereinstimmt.

Für  $N = 2$  berechnet sich umgekehrt die theoretisch geforderte Dichte zu  $D_{20} = 2,045 \text{ g/cm}^3$ .

Für die Elementarzelle des untersuchten Schwefels ergibt sich, daß sie 24 Schwefel-Atome als 2 Moleküle Cyclo-S<sub>12</sub> enthält.

Nach dem gegenwärtigen Stand des Refinements betragen die durchschnittlichen Bindungslängen im S<sub>12</sub>-Molekül  $2,05 \pm 0,005 \text{ \AA}$  und die Bindungswinkel im Durchschnitt  $106,8^\circ \pm 1^\circ$ . Der Dihedralwinkel wurde zu  $107,5^\circ \pm 1^\circ$  gefunden.

Gegenüber den von Alpha-Schwefel bekannten Werten treten also keine großen Abweichungen auf (s. Tabelle). Besonders bemerkenswert ist die geringe Abweichung des Dihedralwinkels, auf der nach einer Hypothese von L. Pauling die Stabilität der ringförmigen Schwefelmoleküle beruht (s. Kap. 2). Demnach sind seine Aussagen prinzipiell zutreffend, das "stabile" S<sub>12</sub>-Molekül weist einen Dihedralwinkel von  $107,5^\circ$  auf, was einer Abweichung von der "Norm" ( $100^\circ$ ) von nur  $7,5^\circ$  entspricht. Dies ist gering gegenüber der Abweichung von  $30,5^\circ$  bei S<sub>6</sub>.

Seine Prognosen über die Stabilität von S<sub>12</sub> gehen jedoch von der Annahme einer Atom-Anordnung in diesem Molekül in zwei Ebenen aus und kommen daher zu einem weniger stabilen Gebilde mit einem

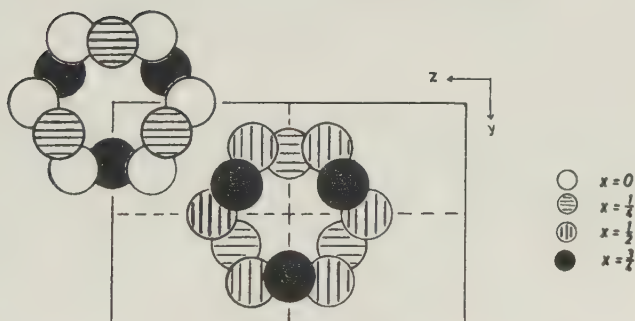
Dihedral-Winkel von  $129,7^\circ$ , also einer Abweichung, die etwa der des  $S_6$ -Moleküls entspricht.

|                         | $S_6^a)$                      | $S_8^a)$                      | $S_{12}$                      |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Bindungslänge           | $2,057 \pm 0,018 \text{ \AA}$ | $2,059 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $2,050 \pm 0,005 \text{ \AA}$ |
| Bindungswinkel $\beta$  | $102^\circ \pm 1,6^\circ$     | $107,9^\circ \pm 0,6^\circ$   | $106,8^\circ \pm 1,0^\circ$   |
| Torsionswinkel $\gamma$ | $74,5^\circ \pm 2,5^\circ$    | $98,9^\circ \pm 0,7^\circ$    | $107,5^\circ \pm 1,0^\circ$   |

a) Die Werte für  $S_6$  und  $\alpha$ - $S_8$  wurden von J. Donohue <sup>7)</sup> gefunden.

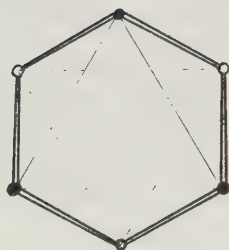
### Schwefel - Modifikation

#### $S_{12}$

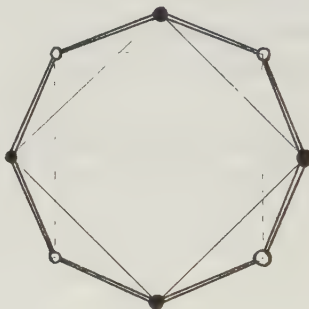


Das entscheidend Veränderte am Aufbau des  $S_{12}$ -Moleküls ist die Anordnung der Schwefel-Atome in drei Ebenen. Während bei  $S_8$  und  $S_6$  ein Aufbau der Schwefel-Atome in zwei Ebenen zur Schaffung günstiger Abstände in der Elementarzelle ausreicht, ist bei  $S_{12}$  hierzu eine dritte Ebene erforderlich.

Das läßt sich auf einfache Weise veranschaulichen, wenn man sich bei  $S_6$  und  $S_8$  die Schwerpunkte der S-Atome untereinander verbunden denkt, die in einer Ebene liegen:



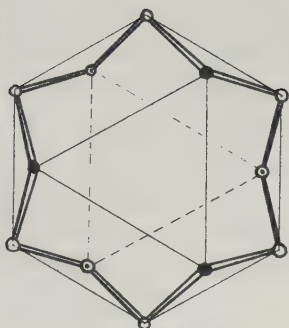
$S_6$



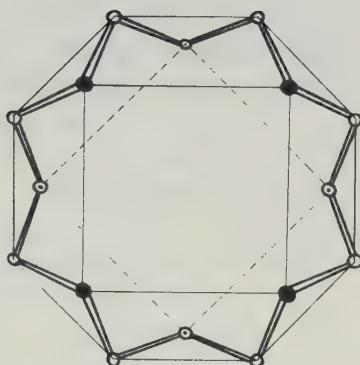
$S_8$

Durch Anordnung der S-Atome des Zwölfrings in drei zueinander parallelen Ebenen ist es möglich, die vorgegebenen Grundgrößen, wie Bindungsabstände und -winkel, zu verwenden, ohne eine größere Spannung im Molekül hervorzurufen. Dabei liegen 6 Atome in der mittleren Ebene in Form eines regelmäßigen Sechsecks, drei weitere Atome befinden sich unterhalb dieser Ebene und bilden ein gleichseitiges Dreieck, ebenso wie die drei restlichen Atome über der mittleren Ebene.

Diese Anordnung führt also zu einem Molekül hoher Symmetrie. Die Schwefel-Schwefel-Bindungen verlaufen dabei so, daß ein Atom der unteren Ebene immer über ein Atom der mittleren mit dem dritten in der oberen Ebene verbunden ist und umgekehrt.



$S_{12}$



$S_{16}$

Wegen seiner Unbeständigkeit konnte die Atom-Anordnung im  $S_{10}^-$ -Molekül nicht bestimmt werden. Das wenig beständige Molekül ist wahrscheinlich in der Kronenform gebaut, also mit je fünf Atomen in zwei Ebenen. Die Größe dieses Moleküls und seiner intramolekularen Atomabstände könnten seine Instabilität verständlich machen. Für die Ausbildung von drei Ebenen läßt sich keine Anordnungsmöglichkeit mit gleichen Abständen zwischen den bindenden Atomen finden. Dazu müssen offensichtlich in der mittleren Ebene immer doppelt so viele Atome vorhanden sein wie in jeder der beiden anderen.

Der nächst größere Ring, der auf diese Weise zu konstruieren wäre, besteht demnach aus 16 Atomen mit acht Atomen in einer Ebene angeordnet und jeweils vier Atomen in den Ebenen darüber und darunter.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob diese Prognose experimentell verifizierbar ist.

#### 4. Beschreibung der Versuche

##### 4.1. Ausgangsstoffe - Sulfane

##### 4.1.1. Darstellung der Sulfane aus Rohöl

###### Versuch 1

Zweck: Darstellung von Rohöl

Durchführung:

###### a) Natriumpolysulfid-Lösung

In einem 1-Liter-Rundkolben werden 500 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pa, Riedel d.H.) mit 250 g Schwefelblume (chem. rein, Riedel d.H.) 3 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schmilzt das Sulfid in eigenem Kristallwasser und löst den Schwefel unter Farbvertiefung zum größten Teil auf. Die erkältete, dunkelrotbraune Lösung wird mit 400 ml Wasser verdünnt. Dann saugt man rasch von Schwefelresten ab und füllt das Filtrat mit 130 ml Wasser zu einem Liter auf. Im Dunkeln ist diese Lösung eine Zeitlang haltbar.

###### b) Säurezersetzung

Zur Säurezersetzung der Polysulfidlösung wurde ein 5-Liter-Filtrierstutzen außen mit fester Kohlensäure gekühlt. Die Mischung von 2 kg feingemahlenem Eis und 2 Liter konzentrierter Salzsäure von  $0^\circ\text{C}$  erlangte sehr bald eine Temperatur von  $-25^\circ\text{C}$ . Nun wurde mit der Zugabe der Polysulfidlösung begonnen. Unter starkem Rühren wurde während 20 bis 25 Minuten aus einem Scheidetrichter zugetropft, dessen Ausflußrohr etwa 2 cm in die Säurelösung taucht. Die wässrige Schicht im Stutzen verwandelte sich dabei in eine milchige Schwefel-Emulsion. Das entstehende  $\text{H}_2\text{S}_x$  sammelt sich am Boden des Gefäßes. Das Zutropfen wurde so geregelt, daß die Temperatur im Stutzen unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  bleibt (oberhalb zersetzt sich das Rohöl). Nach beendeter Zugabe wurde noch einige Minuten absitzen lassen. Dann wurde das Rohöl im Scheidetrichter, dessen Hahn mit Silikonfett geschmiert war (an gewöhnlichem Hahnfett tritt ebenfalls Zersetzung der Sulfane ein), abgetrennt und in einem Gefäß aufbewahrt, das vorher mit heißer, halbkonzentrierter Schwefelsäure sorgfältig von Alkalispuren

befreit, mit Wasser gespült und gut getrocknet wurde. Letzte Spuren Feuchtigkeit in dem abgetrennten Rohöl wurden mit  $P_4O_{10}$  beseitigt, das über Glaswolle abgetrennt werden kann.

Ausbeute: 142 ml hellgelb gefärbtes Produkt.

(entsprechend 75 % d. Th. auf den Schwefel bezogen).

## Versuch 2

Zweck: Krackdestillation von Rohöl zur Gewinnung von Disulfan und Trisulfan

### Durchführung:

Auch hierbei wurde nach den Angaben von Fehér gearbeitet. Die Einzelteile der Krackapparatur (s. Abb. 1), die aus einer Mikrodestillationsapparatur mit aufgesetztem Tropftrichter und 2 Kühlfallen bestand, die hinter den Vorlagekolben geschaltet waren, wurden vor dem Zusammensetzen mit heißer, halbkonzentrierter Schwefelsäure und destilliertem Wasser ausgespült und danach sorgfältig getrocknet. Die Schliffverbindungen wurden danach mit Silikonfett gedichtet. Beim Aufbau der Apparatur und bei der Durchführung des Versuchs ist darauf zu achten, daß im Raum kein Ammoniak-Gas zugegen ist, da die flüssigen Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen sich schon mit Spuren Alkali stürmisch zersetzen.

Da bessere Ausbeuten von  $H_2S_2$  und  $H_2S_3$  bei kleinen Mengen des zu krackenden  $H_2S_x$  erhalten werden, arbeitet man am besten wie folgt:

Zunächst wird der Reaktionskolben von 100 ml in einem Paraffinbad auf  $110^\circ$  erwärmt, während gleichzeitig die Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe auf 15 bis 12 Torr evakuiert wird. Dann läßt man aus dem Tropftrichter 15 ml  $H_2S_x$  einfließen. Nach kurzer Zeit beschlägt sich der Kühler mit feinen Tröpfchen, und in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage sammelt sich in langsamer, aber regelmäßiger Tropfenfolge  $H_2S_3$  an, während  $H_2S_2$  in der Kühlfalle kondensiert, die mit Trockeneis gekühlt wird. Im Laufe von 20 min. steigert man die Badtemperatur des Reaktionskolbens auf  $125^\circ$ . Danach wird

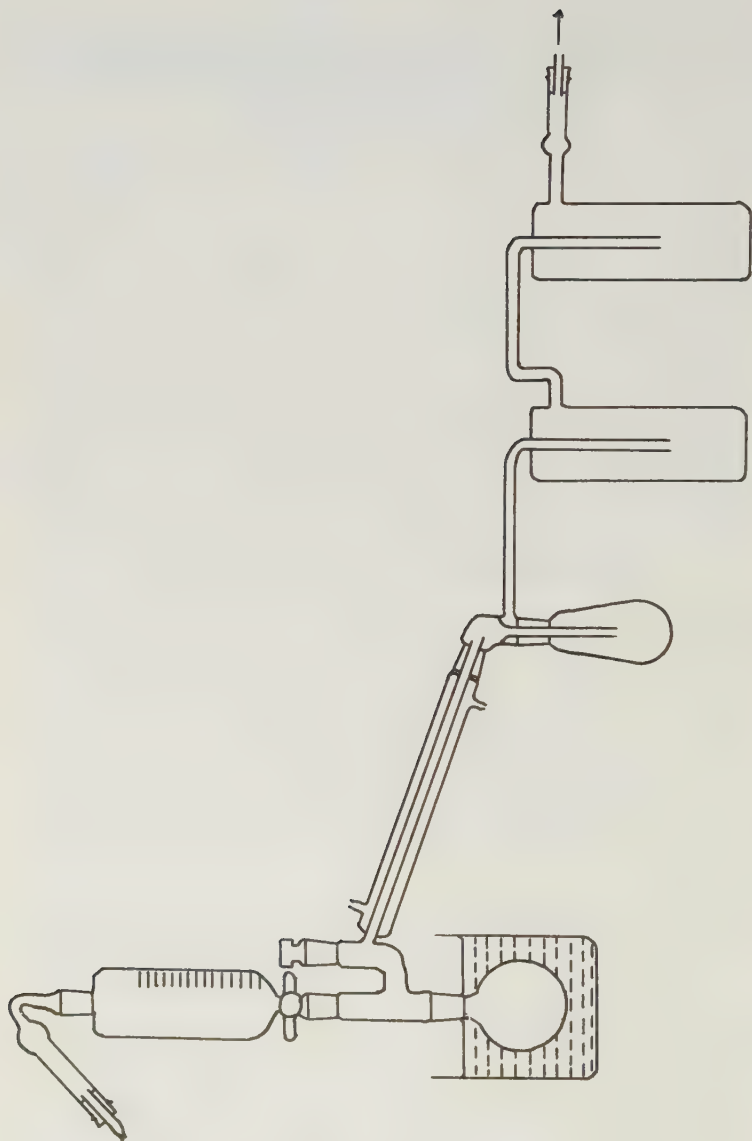


Abb. 1

aus dem Tropftrichter eine neue Portion von 15 ml zugegeben, die ebenso wie die erste langsam innerhalb von 20 Minuten auf  $125^{\circ}$  erhitzt wird. Nach Kracken von 2 Portionen unterbricht man die Leitung zur Pumpe und läßt über ein Trockenrohr mit  $P_4O_{10}$  langsam Luft in die Apparatur.

Dann wird die Schliffverbindung des Reaktionskolbens schnell gelöst und der heiße, noch flüssige Rückstand ausgegossen, worauf er alsbald erstarrt. Nachdem der Schliff wieder abgedichtet ist, setzt man die Krackung fort, bis nach zweimaliger erneuter Zugabe von  $H_2S_x$  der Rückstand wieder entfernt wird. Aus 120 ml frisch dargestelltem Rohöl erhält man etwa 25 ml  $H_2S_3$  und 15 ml  $H_2S_2$ , bei älterem Ausgangsmaterial steigt die Ausbeute an  $H_2S_2$  auf Kosten von  $H_2S_3$ .

Beide Produkte sind nahezu rein und höchstens durch die jeweils andere Substanz verunreinigt. Durch Vakuumdestillation lassen sich beide rein darstellen.

Ausbeute: 31 ml  $H_2S_3$  und 12 ml  $H_2S_2$

Beide Produkte wurden bis zur weiteren Verwendung in einem Dewar-Gefäß bei  $-78^{\circ}$  aufbewahrt, nachdem sie mit etwas  $P_4O_{10}$  versetzt worden waren.

### Versuch 3

Zweck: Reindarstellung von Disulfan

Durchführung:

Das beim Kracken von Rohöl gewonnene Disulfan enthält meist geringe Mengen Trisulfan neben einer Spur gelöstem Schwefelwasserstoff. Disulfan wird bei der folgenden Operation zu 99 % rein erhalten.

Man verbindet den Schliffkolben mit rohem Disulfan, der möglichst nicht mehr als halb gefüllt sein sollte, über ein Winkelstück ( $90^{\circ}$ ) mit einer Kühlfalle, die ihrerseits über ein Trockenrohr mit  $P_4O_{10}$  an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Zur besseren Regulierung des Vakuums war noch ein Dreiweghahn eingebaut.

$H_2S_2$

Abb. 2

Beim vorsichtigen Anlegen des Vakuums entweicht zunächst das gelöste  $\text{H}_2\text{S}$  unter starkem Aufschäumen des Rohprodukts. Nun wird die Falle mit Methanol/Trockeneis auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und der Destillationskolben in ein Wasserbad von  $10^\circ$  getaucht. Die Destillation des Disulfans neigt zu Siedeverzügen, denen am besten durch Verminderung des Vakuums begegnet werden konnte (Schließen des Dreiwegehahns). Gegen Ende der Destillation gehen nur noch geringe Mengen über bei  $20^\circ$  Badtemperatur und 12 Torr Vakuum.

#### Ergebnis:

Das unter diesen Bedingungen isolierte Disulfan ist nach der NMR-Analyse nur durch 1 %  $\text{H}_2\text{S}$  verunreinigt.

#### Versuch 4

Zweck: Isolierung reinen Trisulfans

Durchführung:

Das Trisulfan aus der Krackung enthält neben Tetrasulfan auch noch  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Um eine Abtrennung vom Disulfan ohne Verwendung einer Kolonne zu erreichen, muß ein genügend großer Vorlauf abdestilliert werden.

Vor die Hochvakuumanlage mit den beiden Kühlfallen wurde eine dritte Kühlfalle geschaltet, die ihrerseits über ein Winkelstück ( $90^\circ$ ) mit dem Destillationskolben verbunden ist. Die dritte Falle ist für das reine Trisulfan vorgesehen und wird zu Anfang der Destillation mit einem Wasserbad von  $40^\circ$  erwärmt, um eine Verunreinigung durch den Vorlauf zu verhindern.

Das Vakuum wird auch hier nur vorsichtig angelegt, bis das gelöste  $\text{H}_2\text{S}$  und die Hauptmenge des Disulfans abgezogen ist. Wenn der Destillationskolben, der sich beim Sieden des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Vorlaufs merklich abkühlt, nach Erreichen des Vakuums von 0,5 Torr wieder Raumtemperatur angenommen hat (etwa  $20^\circ$ ), kann mit der Destillation des reinen Trisulfans begonnen werden. Dazu wird die dritte Falle mit Eiswasser gekühlt, während ein Wasserbad von Raum-

temperatur langsam auf  $40-43^{\circ}$  geheizt wird.

Das so gewonnene Produkt entspricht etwa 50 % der im Gemisch vorhandenen Menge Trisulfan.

Ergebnis:

Trisulfan läßt sich mit geringem apparativem Aufwand rein darstellen. Das NMR-Spektrum ergab 96 %  $\text{H}_2\text{S}_3$  neben etwas Disulfan.

Versuch 5

Zweck: Destillation von Tetrasulfan

Durchführung:

Ein anschließender Versuch zur Destillation von  $\text{H}_2\text{S}_4$  im Vakuum der Quecksilber-Diffusionspumpe ( $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr) wurde in der Apparatur von Versuch 4 durchgeführt.

Nach Abdestillieren von  $\text{H}_2\text{S}_3$  bei 0,5 Torr wurde der Rest noch bei Hochvakuum während 10 Minuten abgezogen. Danach wurde das Wasserbad unter der dritten Falle durch ein Eisbad ersetzt und gleichzeitig die Temperatur des Wasserbads unter dem Destillationskolben langsam auf  $55-65^{\circ}$  gesteigert.

Das dabei übergehende Destillat enthielt jedoch nur 65 % Tetrasulfan neben 30 %  $\text{H}_2\text{S}_3$  und 5 %  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Anscheinend tritt bei der Temperatur über  $60^{\circ}$  schon Zersetzung ein, zumal die Operation mehrere Stunden dauerte bei wenigen Millimetern Ausbeute.

Ergebnis:

Die Hochvakuumdestillation von Tetrasulfan führt mit einer einfachen Destillationsapparatur zu keinem reinen Produkt.

4.1.2. Synthese reiner Sulfane

Versuch 6

Zweck: Darstellung von Tetrasulfan nach Gleichung:



#### Durchführung:

In einer 250 ml-Zweihals-Kühlfalle mit einem NS 14, 5- und einem NS 29-Schliff wurden 150 ml Schwefelwasserstoff (ca. 4,3 Mol), das über  $P_4O_{10}$  getrocknet war, kondensiert. Mit einem Tropftrichter auf dem weiten Hals der Falle wurden dann bei  $-78^{\circ}C$  allmählich 20 g  $S_2Cl_2$  (0,15 Mol) zugetropft, wobei ein Magnetrührer für die Durchmischung der Lösung sorgte. Dies ermöglichte ein spezieller Dewar-Behälter, bei dem der Vakuumverschluß an der seitlichen Rundung angebracht war und dem Rührmotor einen geringen Abstand zum Magnetrührer gestattete.

Nach 15 Stunden Reaktionsdauer war die Lösung farblos, und die Temperatur des Kühlbads wurde auf  $-58^{\circ}C$  angehoben. Das überschüssige, mit HCl verunreinigte  $H_2S$  destillierte bei anhaltendem Rühren ab, die letzten Reste wurden an der Wasserstrahlpumpe entfernt.

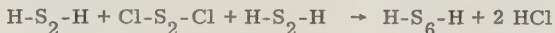
#### Ergebnis:

Das zurückbleibende Produkt ist zu 95 % reines Tetrasulfan mit wenig Hexasulfan verunreinigt.

Ausbeute: 17 g (= 88 % der Theorie).

#### Versuch 7

Zweck: Darstellung von Hexasulfan



#### Durchführung:

In einem 100 ml-Einhalsskolben mit NS 14, 5 mit Magnetrührer und Anschütz-Thiele-Aufsatz, der einen Tropftrichter und ein Trockenrohr mit  $P_4O_{10}$  trug, wurden 87 g (1,3 Mol) frisch destilliertes Disulfan eingebracht, mit Methanol-Trockeneis auf  $-78^{\circ}C$  gekühlt und innerhalb einer Stunde 11,7 g (0,08 Mol)  $S_2Cl_2$  unter Rühren zuge-  
tropft. Danach wurde noch eine Stunde lang bei der gleichen Temperatur

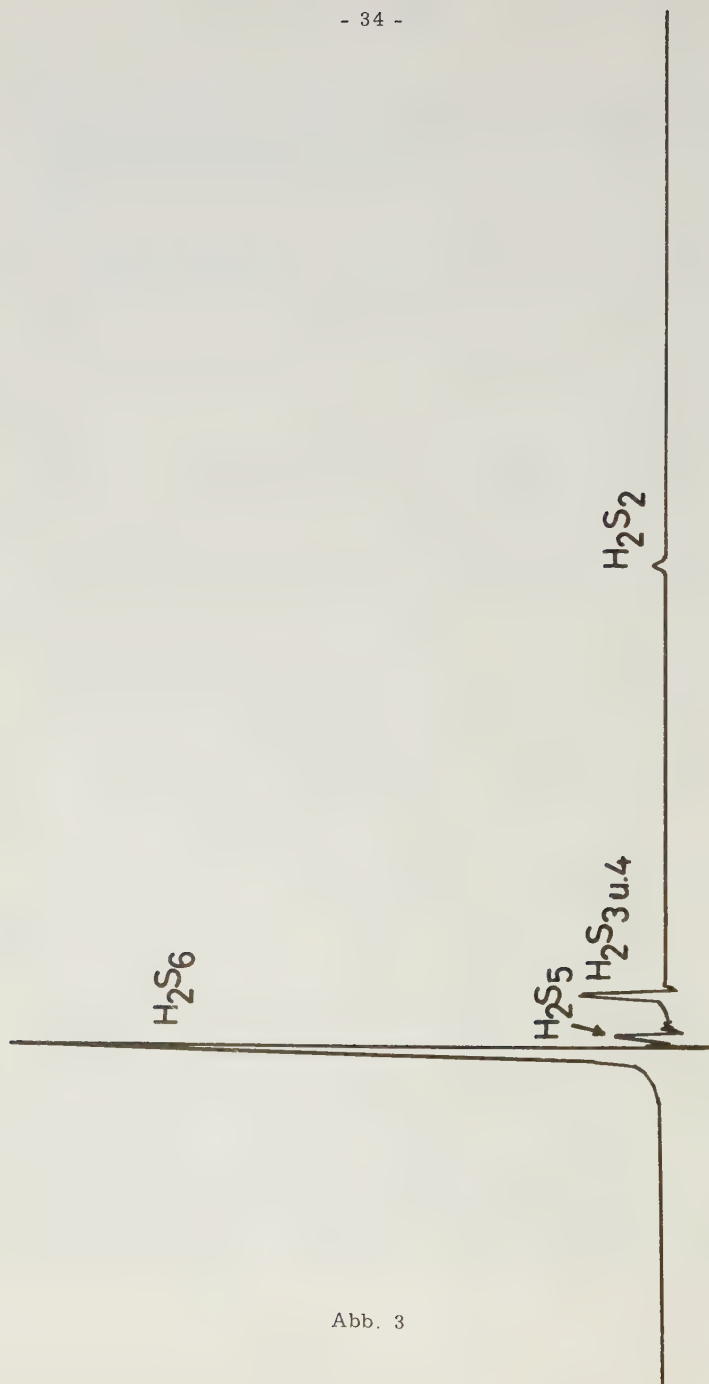


Abb. 3

weitergerührt, wonach der Kolben langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dabei entweichen größere Mengen HCl aus dem Trockenrohr, was der Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeit diene.

Nachdem die HCl-Entwicklung bei Raumtemperatur abgeklungen war, wurde der Überschuß an  $\text{H}_2\text{S}_2$  bei Wasserstrahlvakuum in eine Kühlfalle abdestilliert. Letzte Reste wurden bei Hochvakuum entfernt. Das Produkt ist eine hellgelbe bis grünliche, klare Flüssigkeit, die bei  $-78^\circ$  glasartig erstarrt.

#### Ergebnis:

Laut Analyse mittels NMR-Spektrum war das Produkt zu 82 % reines Hexasulfan, das mit 10 %  $\text{H}_2\text{S}_4$ , 5 %  $\text{H}_2\text{S}_3$  und etwas  $\text{H}_2\text{S}_7$  verunreinigt war.

Ausbeute: 12 g (= 71 % d. Th.)

#### Versuch 8

Zweck: Abtrennung von Hexasulfan durch Extraktion der niederen Homologen aus Rohöl

#### Durchführung:

Bei früheren Untersuchungen hatte sich gezeigt, daß in Diäthyläther die niederen Sulfane bis zum Pentasulfan weitaus besser löslich sind als  $\text{H}_2\text{S}_6$  und die längerkettigen.

Von dem eingesetzten Rohöl war nach NMR-Messung folgende Zusammensetzung ermittelt worden:

|                            |      |
|----------------------------|------|
| $\text{H}_2\text{S}_{6,7}$ | 45 % |
| $\text{H}_2\text{S}_5$     | 15 % |
| $\text{H}_2\text{S}_{3,4}$ | 39 % |

20 g dieses Rohöls wurden in einem Schliffkolben NS 29 mit 200 ml abs. Diäthyläther überschichtet, und das verschlossene Gefäß geschüttelt. Dabei nahm die Menge der Sulfan-Phase merklich ab, die Ätherlösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt, das

Sulfan noch zweimal mit 100 ml Äther extrahiert und abgetrennt. Der ungelöst gebliebene Sulfananteil wurde von geringen Mengen gelösten Äthers am Wasserstrahlvakuum befreit.

Die Analyse des NMR-Spektrums des Rückstands ergab:

|                            |      |                                       |
|----------------------------|------|---------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{S}_{6,7}$ | 82 % | davon etwa 6 % $\text{H}_2\text{S}_7$ |
| $\text{H}_2\text{S}_5$     | 7 %  |                                       |
| $\text{H}_2\text{S}_{3,4}$ | 11 % |                                       |

Eine nachfolgende Extraktion mit weiteren Äther-Portionen brachte keine veränderte Zusammensetzung.

#### Ergebnis:

Die Extraktion von Rohöl mit Äther führt zu Hexasulfan von 76 % Reinheit.

#### Versuch 9

Zweck: Darstellung von Oktasulfan



#### Durchführung:

In der in Versuch 7 beschriebenen Apparatur wurden 68 g (0,7 Mol) Trisulfan mit 5 g (0,038 Mol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei  $-55^\circ$  umgesetzt wie in früheren Versuchen beschrieben. Die HCl-Entwicklung war nach 3-4 Stunden beendet, das überschüssige  $\text{H}_2\text{S}_3$  wurde am Ölpumpenvakuum abdestilliert, die letzten Reste jedoch bei Hochvakuum. Zurück bleibt ein grünlich-gelbes Produkt hoher Viskosität. Für die Analyse mittels NMR wurde deshalb eine Probe mit  $\text{CS}_2$  verdünnt. Das Spektrum ergab bei höchster Auflösung 4 Peaks, deren Zuordnung nur bis  $\text{H}_2\text{S}_6$  gesichert ist. Die folgende Zusammensetzung ist sehr wahrscheinlich:

|      |                        |                    |
|------|------------------------|--------------------|
| 25 % | $\text{H}_2\text{S}_8$ | und höhere Sulfane |
| 30 % | $\text{H}_2\text{S}_7$ |                    |
| 26 % | $\text{H}_2\text{S}_6$ |                    |
| 18 % | $\text{H}_2\text{S}_5$ |                    |

Ausbeute: 7 g klares grün-gelbes Sulfan.

Eine Umsetzung mit Trisulfanüberschuß führt zu keinem einheitlichen Produkt.

#### Versuch 10

Zweck: Darstellung von Oktasulfan aus Rohöl

Durchführung:

Das bei der Säurezerersetzung entstehende Rohöl enthält keine nennenswerten Anteile an  $\text{H}_2\text{S}_7$  und  $\text{H}_2\text{S}_8$ . Nach dem Verfahren der Sulfan-Synthese



wurden 105 g Rohöl (aus Polysulfid-Ansätzen) auf  $-20^\circ$  abgekühlt, wobei seine Viskosität sehr anstieg. Unter Schütteln wurden nun 20 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Die Reaktion verlief unter heftiger HCl-Entwicklung. Nach beendeter Zugabe stand die Lösung noch eine halbe Stunde bei  $-20^\circ$  und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur. Danach wurden Reste von HCl am Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Das entstandene Rohöl wies eine erhöhte Viskosität auf und bestand aus:

|      |                        |                      |
|------|------------------------|----------------------|
| 16 % | $\text{H}_2\text{S}_8$ | und höheren Sulfanen |
| 53 % | $\text{H}_2\text{S}_7$ |                      |
| 23 % | $\text{H}_2\text{S}_6$ |                      |
| 6 %  | $\text{H}_2\text{S}_5$ |                      |
| 2 %  | $\text{H}_2\text{S}_4$ |                      |

Dieses Produkt wurde nun wie im vorhergehenden Versuch mehrmals extrahiert jedoch mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff - Diäthyläther (1:1). Dadurch gelang die Abtrennung aller Sulfane, einschließlich  $\text{H}_2\text{S}_7$ , so daß im NMR-Spektrum nur ein Peak zu sehen war, der sich auch bei bester Auflösung nicht spalten ließ. Die Zuordnung des Peaks war mit Hilfe des vorher gemessenen Spektrums ungefähr möglich, da beide Proben in  $\text{CS}_2$ -Lösung ungefähr gleicher

Konzentration vorlagen. Demnach handelte es sich um  $\text{H}_2\text{S}_8$  und längerkettige Sulfane.

#### Ergebnis:

Aus Rohöl ist nach Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ein Oktasulfan darstellbar, das nur von höheren Sulfanen verunreinigt ist.

### 4.2. Chlorsulfane

#### Versuch 11

Zweck: Reindarstellung der käuflichen Chlorsulfane



#### Durchführung:

##### a) Dichlormonosulfan

Kp:  $59,6^\circ$   $D_{20}$ : 1,621 Molgew.: 103,0

600 g  $\text{SCl}_2$  (Riedel de Haen) wurden in einem 500 ml-Kolben NS 29 mit 1 ml  $\text{PCl}_3$  versetzt. Der Kolben wurde über eine Vigreux-Kolonnen mit Vakuummantel (Höhe 20 cm) mit einer Destillationsapparatur verbunden, die mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr verschlossen war. Die Fraktion von  $59$  bis  $61^\circ$  wurde abgetrennt, eine tief rot gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 440 g  $\text{SCl}_2$  Vorlauf: 60 g Rückstand: 100 g.

Das leicht zersetzliche Produkt wurde sofort weiter umgesetzt.

Jedoch war es bei Trockeneistemperatur auch über mehrere Tage unzersetzt haltbar.

##### b) Dichlordisulfan

Kp:  $138^\circ$   $K_{p12}$ :  $29^\circ$   $D_{20}$ : 1,677 Molgew.: 135,0

Das Dichlordisulfan ist relativ beständig. Es läßt sich durch einfache Vakuumdestillation reinigen, wobei dem Rohprodukt etwas Schwefelblume zugesetzt wird. Das Produkt der Fraktion  $29-30^\circ/12$  Torr war eine goldgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: Annähernd quantitativ (95 %).

## Versuch 12

Zweck: Darstellung von  $S_3Cl_2$



In einem 350 ml-Kolben NS 14, 5 wurden bei  $-78^\circ$  zu frisch destilliertem  $SCl_2$  (432 g/4, 2 Mole) unter Rühren analog früheren Umsetzungen langsam 8 ml  $H_2S$  (0, 23 Mol) einkondensiert, das in einer kalibrierten Kühlfalle vorlag. Über Nacht wurde das Gemisch weiter auf der tiefen Temperatur gehalten und gerührt. Nach 14 Stunden war die Umsetzung fertig zum Erwärmen. Nach Entfernen des  $SCl_2$ -Überschusses blieb eine orange-gelbe Flüssigkeit übrig, die bei Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr) rektifiziert wurde. Badtemperatur  $35-40^\circ$ . Das erhaltene Produkt ist eine orange-gelbe ölige Flüssigkeit, die bei  $-78^\circ C$  aufbewahrt, sehr zähflüssig war.

Ausbeute: 11 ml destilliertes Produkt (= 52 % d.Th.)

## Versuch 13

Zweck: Darstellung von Dichlortetrasulfan

Durchführung:

Die nach Gleichung verlaufende Reaktion wurde in einem



größeren Ansatz durchgeführt, da diese Umsetzung zu recht guten Ergebnissen führt.

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KPG Rührer, Tropftrichter und Schliff trockenrohr ( $CaCl_2$ ) wurden 990 g (10 Mole) frisch destilliertes  $SCl_2$  eingesetzt und bei  $-78^\circ$  mit 20 g (0, 3 Mol) reinem  $H_2S_2$  tropfenweise versetzt. Die Aufarbeitung des Umsatzes konnte bereits nach wenigen Stunden erfolgen und ergab 52 g Dichlortetrasulfan, ein gelbliches Öl mit schwach an Kampfer erinnernden Geruch.

Ausbeute: 52 g (= 86 % d.Th.)

#### Versuch 14

Zweck: Bestimmung des Chlor-Gehalts von Chlorsulfanen  
durch Titration

Durchführung:

Das angewandte Verfahren benutzt die Reaktion von Chlorsulfanen mit Jodid in wässrigem Medium nach Gleichung



Bei der Nacharbeitung des von H. Böhme und E. Schneider angegebenen Weges (eine bekannte Menge  $\text{S}_x\text{Cl}_2$  wird in  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit wässriger KJ-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert) erwies sich die große Löslichkeit des Jods in der organischen Phase als nachteilig für die Endpunktsbestimmung der Titration. Es wurde daher wie folgt vorgegangen:

In einem 400 ml-Kolben NS 29 wurden in 20 ml Wasser etwa 3 g KJ (pa, Riedel d. Haen) gelöst und mit 10 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Zu diesem Gemisch wurde eine bekannte Menge des Chlorsulfans gegeben und der Kolben verschlossen. Das ausgeschiedene Jod wurde nach 10 Minuten durch einen abgemessenen Überschuß n/10 Thiosulfat-Lösung reduziert und dieser nach Ansäuern mit ca. 5 ml 1 n HCl jodometrisch zurücktitriert.

Damit war die Störung der organischen Phase ausgeschaltet.

Für die untersuchten Chlorsulfane konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Das Tetrasulfan von Versuch 13 ergab aus 2 Bestimmungen 33,85 % Chlor und 33,90 %, was einer durchschnittlichen Kettenlänge von  $\text{S}_{4,06}\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_{4,04}\text{Cl}_2$  entspricht. Die Genauigkeit der Analyse ließ naturgemäß mit steigender Kettenlänge der Chlorsulfane nach.

### Versuch 15

Zweck: Darstellung von Dichlorpentasulfan und Dichlorhexasulfan

Durchführung:

Analog der in Versuch 13 beschriebenen Umsetzung gelang die Darstellung von  $S_5Cl_2$  aus  $SCl_2$  und  $H_2S_3$ . Die Analysenwerte der Chlorbestimmung ergaben eine Kettenlänge von  $S_{5,08}Cl_2$ .

Eine Umsetzung zu  $S_6Cl_2$ , die von  $S_2Cl_2$  und  $H_2S_2$  ausging, ergab Analysenwerte von 16,5 und 15,8 % Chlor, was einer durchschnittlichen Länge von  $S_{11,8}Cl_2$  entspricht. Daraus wurde das Fehlergebnis deutlich.

Ergebnis:

Die Darstellung von  $S_5Cl_2$  analog  $S_4Cl_2$  ist möglich, die Verwendung von  $S_2Cl_2$  für die  $S_6Cl_2$ -Synthese führte zu keinem einheitlichen Produkt.

### 4.3. Synthese des $S_6$ -Schwefels

#### 4.3.1. Ringbildung mit Hilfe des Verdünnungsprinzips

### Versuch 16

Zweck: Darstellung von  $S_6$ -Schwefel nach Gleichung



Durchführung:

Es wurden äquimolare Mengen von Tetrasulfan und Dichlordisulfan sehr langsam in großer Verdünnung zur Reaktion gebracht. Reaktionsmedium war Diäthyläther, der in großen Mengen in alkalischen und wasserfreiem Zustand benötigt wurde.

Wasserfreier Äther

Der eingesetzte Äther wurde über  $CaCl_2$  vorgetrocknet, über Kalium-Natrium-Legierung am Rückfluß gekocht und davon direkt in das Reaktionsgefäß abdestilliert. Der Trocknungsgrad war bei dieser Methode stets gut reproduzierbar, weil die Legierung ihre Oberfläche von selbst regeneriert, was gegenüber eingepreßtem

Natriumdraht von Vorteil ist. Die Destillationsapparatur war so konstruiert, daß der rekondensierte Äther nicht mehr mit Schliffett in Berührung kam. Dies schien für die Reinheit des Reaktionsprodukts wichtig zu sein.

#### Apparatur

Die verwendete Apparatur bestand aus einem Zwei-Liter-Dreihalskolben mit einem KPG-Rührer, zwei Tropftrichtern und einem Anschütz-Aufsatz zur Gasableitung über ein Trockenrohr mit Silikagel.

Die Tropftrichter waren speziell für das vorliegende Problem konstruiert (s. Abb. 2) und bereits früher von F. Graf <sup>18)</sup> mit Erfolg eingesetzt worden. Sie gewährleisteten ein völlig gleichmäßiges langsames Zutropfen der beiden Lösungen. Die Tropfgeschwindigkeit hängt von der Öffnung des Glasventils A ab, was durch einen Schraubmechanismus B über eine KPG-Führung C mit sehr großer Genauigkeit eingestellt werden kann. Die Abtropfspitze E sorgt für eine sehr kleine Tropfengröße; die beiden Abtropfspitzen waren sorgfältig aufeinander abgestimmt, so daß die Tropfengröße bei beiden ungefähr gleich war. Das Mariottesche Rohr D machte die Tropfgeschwindigkeit unabhängig von der Füllhöhe des Trichters.

#### Reaktionsablauf

In dem Dreihalskolben waren 700 ml absoluter Äther vorgelegt und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die Lösungen von 2,05 g (15,2 mmol) frisch destilliertem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und 1,98 g Tetrasulfan - je in 200 ml Äther gelöst - wurden nun gleichzeitig langsam unter Rühren in die Reaktionslösung getropft. Nach einiger Zeit wurde eine schwache Trübung der Lösung erkennbar, die langsam zunahm, bis schließlich Schwefel in Form einer klebrig viskosen Masse ausfiel.

Das Reaktionsgemisch wurde am nächsten Tag ca. 20 Stunden nach Reaktionsbeginn getrennt. Die klare Ätherlösung war tief gelb gefärbt und ergab beim Einengen am Rotavapor bei  $25^{\circ}$  Badtemperatur

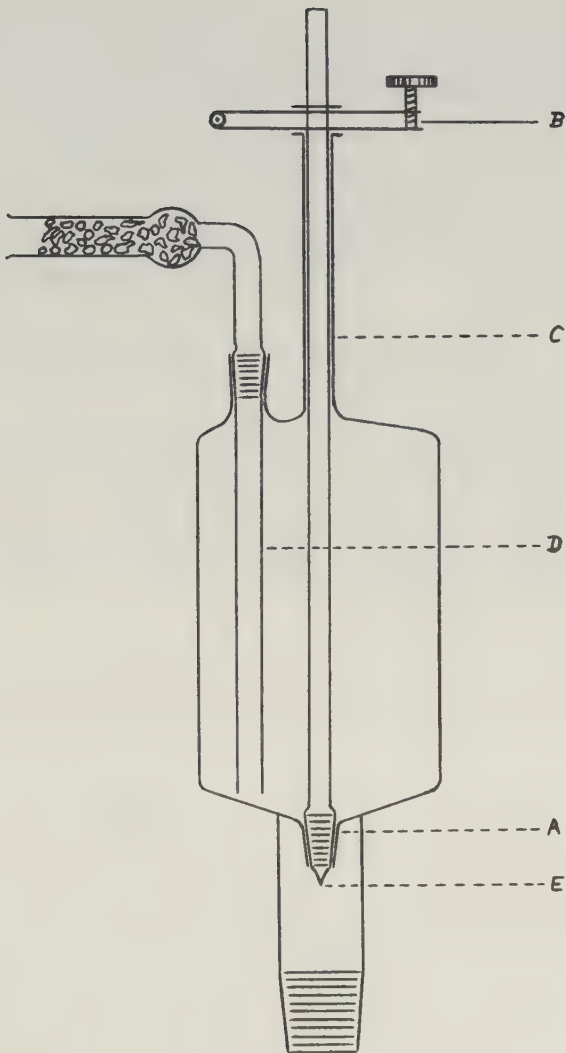


Abb. 4

und 12 Torr ein festes Produkt, das mehrfach mit Benzol extrahiert wurde. Ebenso ließ sich aus dem anfangs viskosen, später kristallin gewordenen Niederschlag der Reaktionslösung eine Menge Schwefel mit Benzol extrahieren. Die Benzollösungen wurden unter den oben erwähnten Bedingungen eingeeengt. Der ausgefallene Schwefel war tief gelb gefärbt und wurde von den letzten Resten Mutterlauge abgetrennt, die hauptsächlich noch gelbe, ölige Nebenprodukte enthielt. Der Schwefel wurde mit wenig Benzol gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1040 mg Rohsubstanz (entsprechend 36 % d. Th.)

#### Analyse des Reaktionsprodukts

Für die in Frage kommenden Elemente Chlor und Wasserstoff der Ausgangsstoffe fiel der qualitative Nachweis negativ aus. Mit Silbernitrat war weder eine Trübung zu erkennen, wie sie bei der Zugabe von Spuren Chlorsulfan auftrat, noch eine Dunkelfärbung, die Reaktion von S-H-Gruppen.

#### Ergebnis:

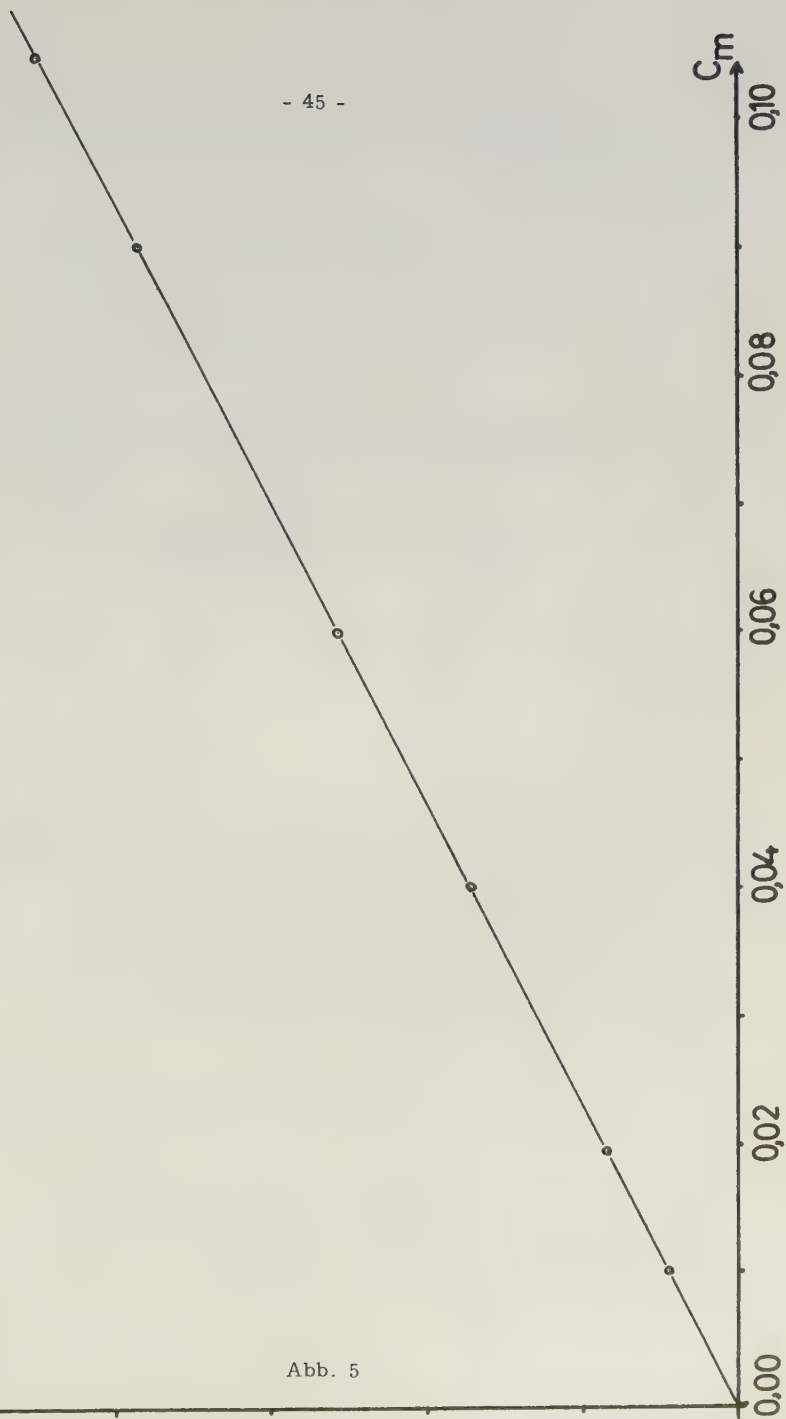
Die Analyse der Rohsubstanz zeigte, daß die Elemente Wasserstoff und Chlor der Ausgangsstoffe im Endprodukt nicht zu finden waren.

#### 4.3.2. Molekulargewichtsbestimmung im Mechrolab 301A

Die Bestimmungsmethode basiert auf einer Eichkurve, die für jedes Lösungsmittel zu Beginn gemessen wird. Für Benzol wurde diese mit Azobenzol als Eichsubstanz aufgenommen.

Um die Eichwerte möglichst genau mit den Meßwerten der untersuchten Substanz vergleichen zu können, wurde bereits bei den Eichwerten die Methode der späteren Messungen angewandt. Da in dem Mechrolab nur etwa 1 ml Lösung zur Ermittlung des Molgewichts benötigt wird - hiermit lassen sich schon mehrere Messungen durchführen - kann man sich auf die kleinsten Meßkolben beschränken, die die Herstellung einer Lösung mit genau bekannter Konzentration mit hinreichender Exaktheit gestatten. Dazu wurden speziell ange-

Osmometer Eichkurve für Benzol



- 45 -

Abb. 5

fertigte 2 ml-Enghals-Meßkolben (äußerer Durchmesser 4-5 mm) verwandt. Als günstigste Konzentration wird eine etwa 0,03 molare Lösung angegeben.

Da die Einwaage zur Darstellung von 2 ml einer 0,03 molaren Lösung bei einem Molgewicht von 200 nur 12 mg beträgt, muß mit einer relativ empfindlichen Waage gearbeitet werden. Es stand eine Mikrowaage der Firma Mettler zur Verfügung, die noch Mikrogramm-Werte erfaßt. Jedoch war die erreichte absolute Genauigkeit etwa 5 Mikrogramm.

Aus den Einwaagen in 2 ml-Meßkolben ergaben sich die folgenden Werte:

| Einwaage     | Konz. d. Lsg. | $\Delta R$ -Werte |
|--------------|---------------|-------------------|
| mg Azobenzol | molar         | des Geräts        |
| 1.) 3,760    | 0,01031       | 5,01              |
| 2.) 7,140    | 0,01959       | 8,94              |
| 3.) 14,590   | 0,04003       | 17,60             |
| 4.) 21,865   | 0,05999       | 26,13             |
| 5.) 31,665   | 0,08688       | 37,44             |
| 6.) 38,070   | 0,10446       | 45,04             |

Die graphische Auftragung der  $\Delta R$ -Werte gegen die Konzentration der Azobenzol-Lösung ergibt mit guter Genauigkeit eine Gerade für den gemessenen Konzentrationsbereich. Zur Prüfung der Eich-Geraden wurden 2 weitere Testversuche mit Benzol durchgeführt, das durch Sublimation gereinigt worden war.

Als Molgewicht wurde gefunden:

210,8 und 212,2 berechnet: 210,22  
(0,29 % und 0,95 % Abweichung)

Die Bestimmung des Molekulargewichts von  $S_6$ -Schwefel erlaubt eine Aussage über Verunreinigungen mit anderen Schwefel-Modifikationen, die sicher vorhanden waren bei der geringen Stabilität der Substanz.

Das in Versuch 16 erhaltene Produkt hatte ein Molgewicht von 214, was auf Verunreinigung mit  $S_8$  schließen ließ. Der theoretische Wert für  $S_6$  beträgt 192,38. Unter der Annahme, daß es sich nur um  $S_8$  als Nebenprodukt handelt, kommt man zu einem Anteil von 34 %  $S_8$ , d.h. 66 % reinem  $S_6$ .

#### 4.3.3. Trennung eines Gemischs von $S_6$ und $S_8$ -

##### Versuch 17

Zweck: Abtrennung von reinem  $S_6$  aus Rohsubstanz

Durchführung:

Die Löslichkeits-Unterschiede der beiden Schwefel-Modifikationen in Benzol und im Gemisch Benzol-Schwefelkohlenstoff wurden untersucht.

Die eingesetzte Rohsubstanz (Gesamtmenge 3,1 g) bestand aus  $S_6$ ,  $S_8$  und polymerem Schwefel. Nach Abtrennen des unlöslichen Polymer-schwefels ergab sich ein Molgewicht von 222, was einem Anteil von 53 %  $S_6$  entspricht.

##### a) Fraktionierte Fällung

3,1 g der eingesetzten Rohsubstanz wurden in 200 ml eines Gemisches von Benzol und Schwefelkohlenstoff (1:1) (pa, Riedel de Haen) gelöst und vom unlöslichen polymeren Schwefel abgetrennt. Von diesem war auch mit reinem  $CS_2$  nichts in Lösung zu bringen.

Die klare Lösung wurde nun langsam am Rotavapor eingengt und der ausfallende Schwefel in 3 Fraktionen getrennt, in dem die Mutterlauge der ersten Fraktion in einem zweiten Kolben weiter eingengt wurde etc.

Die Fraktionen waren in sich homogen und wurden einer Molgewichtsbestimmung unterzogen.

| Fraktion | Menge   | Molgew. | Anteil $S_6$ |
|----------|---------|---------|--------------|
| 1        | 856 mg  | 202     | 84,4 %       |
| 2        | 1175 mg | 225     | 48,5 %       |
| 3        | 965 mg  | 237     | 29,5 %       |

Die erste Fraktion mit der am wenigsten löslichen Substanz enthält also hauptsächlich  $S_6$ .

Ergebnis:

Durch langsames Einengen einer Lösung von  $S_6$  und  $S_8$  im Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff am Rotavapor ist durch Fraktionierung der Fällung eine Auftrennung der beiden Modifikationen möglich.

b) Fraktionierte Extraktion

Eine weitere Menge Rohprodukt wurde mit 8 Portionen von je 20 ml Benzol extrahiert und der dabei verbleibende Rückstand einmal mit 30 ml Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Während die Fraktionen aus den Benzollösungen sich kaum von einander unterschieden (mittleres Molgewicht von 222), ergab sich bei den Kristallen aus der  $CS_2$ -Extraktion ein Molgewicht von 196.

In einem weiteren Versuch wurde die Fraktion 1 (856 mg) mit dem Molgewicht 202 ebenso behandelt. Auch hier gelang eine weitere Auftrennung mit 4 Portionen Benzol (10 ml) und anschließender Extraktion mit 30 ml  $CS_2$ .

|                             |        |         |           |
|-----------------------------|--------|---------|-----------|
| Aus der Benzollösung wurden | 430 mg | MG 207, |           |
| aus der $CS_2$ -Lösung      | 400 mg | MG 196  | isoliert. |

Ergebnis:

Durch Extraktion mit Benzol und anschließende Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ist eine Auftrennung auch bei einem Rohprodukt mit geringer Verunreinigung an  $S_8$  möglich.

Versuch 18

Zweck: Untersuchung des Schmelz- und Sublimationsverhaltens von rhomboedrischem Schwefel, Vergleich mit Atenschem Schwefel

Durchführung:

Das in Versuch 17 isolierte Produkt mit einem Molgewicht von 196 (entsprechend 95 %  $S_6$ ) wurde auf ihr Schmelzverhalten auf dem

Kofler-Heiztisch untersucht.

Die Probe wies gut ausgebildete Kristalle auf, die zunächst auf  $60^{\circ}$  erhitzt wurden. Beim langsamen Steigern der Temperatur begann bei etwa  $65^{\circ}$  eine kaum merkliche Veränderung der Kristallkanten, die sich über  $20^{\circ}$  hinzog bei einer Heizgeschwindigkeit von  $3^{\circ}$ /Minute. Die Substanz durchlief danach einen wachsartigen Zustand und wurde wenig unter  $100^{\circ}$  flüssig, ohne jemals einen hervorzuhebenden Punkt zu erreichen.

Bei raschem Aufheizen war ebenso wenig von einem Schmelzpunkt zu erkennen. Hingegen wurde beobachtet, daß bereits bei  $70^{\circ}$   $S_6$ -Schwefel an das kältere Deckglas sublimierte.

Ein Sublimationsversuch bei ca.  $10^{-5}$  Torr (Quecksilberdiffusionspumpe) ergab ein gutes Sublimationsverhalten bei bereits  $30$  bis  $35^{\circ}$  Badtemperatur, wobei der Kühlfinger mit Trockeneis gekühlt wurde. Das sublimierte Produkt wurde einer Schmelzpunktsbestimmung unterzogen und zeigte dabei das gleiche Verhalten wie die ursprüngliche Materie.

Eine Probe von  $S_6$ -Schwefel, die nach der von Aten und Engel angegebenen Methode hergestellt worden war, konnte bei den Untersuchungen des Schmelz- und Sublimationsverhaltens durch nichts von dem  $S_6$  aus Versuch 17 unterschieden werden.

#### Ergebnis:

Der aus Versuch 17 stammende  $S_6$ -Schwefel zeigte nach Reinigung durch Umfällen und Abtrennen von  $S_8$ -Verunreinigung keinen Schmelzpunkt. Im Hochvakuum sublimiert er bereits bei  $30^{\circ}C$ , das sublimierte Produkt zeigt das selbe Schmelzverhalten, was ebenfalls bei einer Vergleichsprobe von Engelschem Schwefel gefunden wurde.

#### 4.4. Reaktionen zur Bildung von $S_7$ - und $S_9$ -Ringen

##### Versuch 19

Zweck: Umsetzung von Tetrasulfan mit Dichlortrisulfan

Durchführung:

Wie in Versuch 16 beschrieben, wurde jetzt mit 2200 mg (17 mMol) Tetrasulfan und 2820 mg Dichlortrisulfan - je in 250 ml Ätherlösung - ein Ringschluß zu  $S_7$  versucht.

Im Dreihalskolben waren wieder 900 ml absoluter Äther vorgelegt, der während der Reaktion mit einem Eisbad auf  $0^\circ$  temperiert wurde. Der Reaktionsablauf war im übrigen wie bereits beschrieben. Die intensiv gelb gefärbte Reaktionslösung hatte über Nacht keine Fällung ausgeschieden.

Beim Einengen am Rotavapor bei  $25^\circ$  Badtemperatur blieb ein orange-gelb gefärbtes, öliges Produkt zurück, das nach wenigen Stunden fest wurde. Das gelb gefärbte erstarrte Öl war in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslich. Es wurde nicht näher analysiert.

Ergebnis:

Das erhaltene Produkt, ein zunächst orange-gelbes Öl, erstarrte zu einer nicht kristallinen Masse, die in  $CS_2$  unlöslich war.

##### Versuch 20

Zweck: Umsetzung von Hexasulfan und Dichlortrisulfan zu  $S_9$ -Schwefel

Durchführung:

Eine dem Versuch 19 analoge Reaktion zu einem Schwefel-Neunring wurde mit ebenso negativem Ergebnis durchgeführt. Die Lösung ergab hier beim vorsichtigen Einengen eine orange gefärbte, ölige Flüssigkeit, die offenbar durch Reste nicht entfernten Lösungsmittels zunächst nicht fest wurde. Das erstarrte Produkt schien in keiner Weise kristallin zu sein. Es war ebenso wenig löslich in Benzol oder  $CS_2$  wie die Materie aus Versuch 19, wodurch eine Untersuchung der Molekülgröße ohne Erfolg blieb.

### Ergebnis:

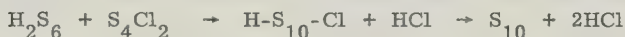
Bei der Umsetzung von Hexasulfan mit Dichlortrisulfan in Ätherlösung konnte kein niedermolekulares lösliches Reaktionsprodukt isoliert werden.

## 4.5. Umsetzungen zur Synthese eines Schwefel-Zehnrings

### 4.5.1. Früheres Reaktionsverfahren

#### Versuch 21

Zweck: Ringschluß aus Hexasulfan und Dichlortetrasulfan nach Gleichung



#### Durchführung:

Die beiden Reaktionspartner sind in Äther nicht sehr gut löslich, so daß mit entsprechend geringen Substanzmengen gearbeitet wurde. Die beiden Reaktionslösungen waren damit jedoch bereits sehr verdünnt und wurde durch Zusammengießen und Homogenisieren vereinigt.

561 mg (2,9 mMol)  $\text{H}_2\text{S}_6$  und 564 mg  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  wurden je in 500 ml absolutem Äther gelöst, der kurz zuvor direkt in zwei 1-Liter-Kolben NS 29 destilliert worden war. Die beiden Lösungen wurden im Eisbad auf  $2-3^\circ$  abgekühlt, danach mit einer Schliffbrücke vereinigt, ohne daß dabei Feuchtigkeit in die Lösung gelangen konnte und schließlich die Reaktionslösungen gut vermischt. Dabei entstand bald eine Opaleszenz, die sich nach 15 Stunden Reaktionszeit im Dunkeln an der Kolbenwandung abgesetzt hatte.

Die abgesetzte Fällung wurde nach Dekantieren der Ätherlösung gesondert mehrmals mit Benzol von Raumtemperatur extrahiert. Beim Einengen der Benzollösung am Rotavapor kristallisierte eine geringe Menge von ca. 40 mg Schwefel aus. Die Ätherlösung wurde danach entsprechend bis fast zur Trockene eingengt, die letzten Millimeter enthielten geringe Mengen öligen Produkts und wurden verworfen.

Der dabei ausgefallene Schwefel veränderte seine Farbe nach grün bei längerem Stehen. Durch Extrahieren mit Benzol und Einengen der Lösung konnte hier ein olivgrünes kristallines Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 185 mg kristallines Produkt.

#### 4.5.2. Analyse und Eigenschaften des isolierten Produkts

Die qualitativen Proben auf Chlor und S-H Gruppen waren wie bei der Analyse des  $S_6$ -Schwefels negativ.

Die quantitative Schwefel-Bestimmung nach Wurzschnitt ergab 96,97 % Schwefel. Aus der Verbrennung wurde der Rest zu 1,80 % Kohlenstoff und 1,31 % Wasserstoff ermittelt. Bei einer Analysen-Einwaage von 3,463 mg blieben 0,047 mg Rückstand.

##### Molgewichtsbestimmung

Für das aus der Fällung extrahierte gelb gefärbte Produkt wurde ein Molekulargewicht von 277 gefunden.

Für das olivgrün gefärbte Produkt der Ätherlösung ergab sich aus 3 Bestimmungen:

308      312      und 305 . Das für  $S_{10}$  berechnete Molekulargewicht ist 320,64.

##### Eigenschaften des Produkts

Die olivgrüne Substanz erwies sich als sehr instabil. Der Anteil an unlöslichem Produkt war nach 3 Tagen bedeutend gestiegen, während das Molgewicht bereits auf 296 gesunken war. Die Substanz war in dieser Zeit vor Lichteinfall geschützt aufbewahrt worden.

Die angestrebten Untersuchungen zur Struktur-Analyse gingen fehl, da die Substanz der Röntgenstrahlung ( $CuK\alpha$  Strahlung, ungefiltert) nicht standhielt.

Bei später wiederholten Ansätzen der gleichen Art konnten stets nur Stoffe mit einem Molgewicht von 290 bis 300 isoliert werden, die ebenso instabil waren.

### Ergebnis:

Bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}_6$  und  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  in Ätherlösung konnten Substanzen isoliert werden mit einem Molgewicht von 312 bis 290, die sehr instabil waren und bei Bestrahlung mit Röntgenlicht sehr rasch in gewöhnlichen  $\text{S}_8$ -Schwefel umgewandelt wurden.

### 4.5.3. Reaktion im $\text{CS}_2$ -Äther - Medium

#### Versuch 22

Zweck: Darstellung von  $\text{S}_{10}$  aus  $\text{H}_2\text{S}_6$  und  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  nach dem Verfahren von Versuch 16

#### Durchführung:

In der in Versuch 16 beschriebenen Apparatur wurde nun eine weitere Umsetzung zu  $\text{S}_{10}$  durchgeführt.

5,77 g  $\text{H}_2\text{S}_6$ , das nach Versuch 8 durch Extraktion von Rohöl hergestellt worden war, und 590 g  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  - je in 150 ml  $\text{CS}_2$  (pa, Riedel de Haen) gelöst - wurden analog Versuch 16 im Dreihalskolben in einem Gemisch von 870 ml absolutem Äther und 330 ml  $\text{CS}_2$  zur Reaktion gebracht. Das  $\text{CS}_2$  war sehr rein und enthält 0,1 % Feuchtigkeit maximal, was im Gegensatz zu Diäthyläther (Feuchtigkeitsgehalt bei Sättigung 1,3 %) vernachlässigbar schien. Die Reaktionstemperatur war nunmehr auf Raumtemperatur angehoben worden, die geringe Reaktionswärme konnte vernachlässigt werden. Nach 15 Stunden wurde das Rühren beendet, die Kolbenwandung trug eine klebrige Schicht einer viskosen Masse. Die Lösung darüber war klar und gelb gefärbt.

Die  $\text{CS}_2$ -Äther-Lösung wurde am Rotavapor vorsichtig eingeengt, bis eine orange-gelbe Lösung entstanden war. Die letzte Menge Schwefelkohlenstoff konnte bei der Badtemperatur von  $25^\circ$  nur noch langsam abgedampft werden. Aus dieser Lösung schied sich schließlich eine geringe Menge eines hellgelben kristallinen Produkts aus, das abgetrennt wurde. Beim Waschen mit kleinen Portionen

$\text{CS}_2$ /Äther schien das Produkt völlig unlöslich zu sein. Es zeigte sich ebenso, daß sogar reiner Schwefelkohlenstoff nur geringe Mengen zu lösen vermag. Die Waschlösungen wurden zur abgetrennten orangen Lösung zugefügt, wobei noch eine weitere kleine Menge des kristallinen Stoffs nach einiger Zeit ausfiel.

Ausbeute: 270 mg kristallines  $\text{CS}_2$ -schwerlösliches Produkt.

#### 4.5.4. Elementaranalyse der gefundenen Kristalle

Das mit viel  $\text{CS}_2$  bei Raumtemperatur extrahierte Rohprodukt wurde vorsichtig eingeengt und analysiert.

##### a) Verbrennungsanalyse

Die eingewogene Menge (7,406 mg) wurde in einem Verbrennungsofen im Sauerstoffstrom erhitzt, das entstandene  $\text{SO}_2$  in die Vorlage mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  getrieben und die Schwefelsäure mit n/10 NaOH gegen Methylorange titriert.

Verbrauch: 4,61 ml n/10 Lauge entsprechend 7,389 mg S  
oder 99,8 % der Substanz.

Eine Prüfung der Lösung auf Chlorid erübrigte sich damit. Eine Überprüfung des Ergebnisses mit Hilfe einer Aufschlußanalyse nach Wurzschnitt bestätigte den Befund.

##### b) Wurzschnitt-Analyse

Einwaage: 5,732 mg Schwefel ergab 41,680 mg  $\text{BaSO}_4$ , was 99,85 % Schwefel entspricht.

#### Ergebnis:

Die untersuchte Substanz besteht zu 99,85 % aus Schwefel.

Das als Hauptmenge anfallende Öl im Versuch 22 wurde auf seinen Chlorgehalt nach der Methode für Chlorsulfane nach Versuch 14 analysiert und ergab etwa 6 % Chlor. Das Öl schied nach mehreren Tagen einen amorphen Bodenkörper aus, der in  $\text{CS}_2$  von  $40^\circ$  unlöslich war.

#### 4.5.5. Messungen im Mechrolab mit Schwefelkohlenstoff

##### Versuch 23

Zweck: Bestimmung des Molekulargewichts des schwerlöslichen Schwefels

##### Durchführung:

###### a) in Benzol

Bei dem Versuch einer Molgewichtsbestimmung in Benzol zeigte sich eine noch geringere Löslichkeit als in Schwefelkohlenstoff. Die Konzentration der bei Raumtemperatur gesättigten Lösung ergab bei der Messung im Mechrolab Osmometer einen zu kleinen Ausschlag, was eine Bestimmung in Benzol unmöglich machte.

###### b) Eichung des Mechrolab auf Schwefelkohlenstoff

Die auf 37° thermostatisierte Meßzelle des Mechrolab wurde von allen Spuren Benzol befreit, indem alle Kanülen mehrere Minuten lang mit einem Fön belüftet wurden. Das mit CS<sub>2</sub> (pa, Riedel d.H.) gefüllte Gerät war nach 15 Stunden nur unbefriedigend konstant, was an Schwankungen des Nullpunkts zu erkennen war. Erst nach 2-3 Tagen konnte eine bessere Konstanz erreicht werden, wobei zwischendurch das sich rasch verflüchtende CS<sub>2</sub> regelmäßig wieder aufgefüllt wurde. Unter diesen Bedingungen schien es nicht sinnvoll, eine Eichkurve wie für andere Lösungsmittel, deren Siedepunkte in größerem Abstand über der Betriebstemperatur des Geräts liegen, gesondert aufzunehmen.

Es wurde wie folgt verfahren:

Die vier gleichzeitig einführbaren Spritzen wurden mit zwei Testproben (Azobenzol) höherer und geringerer Konzentration und zwei Proben mit dem zu untersuchenden Schwefel gefüllt. Der Schwefel war durch Einengen des CS<sub>2</sub>-Extrakts auf das halbe Volumen isoliert worden und anschließend mit CS<sub>2</sub> nachgewaschen. Nach einigen Minuten Wartezeit hatte sich das durch das Einführen der Spritzen gestörte Gleichgewicht wieder eingestellt. Der Nullpunkt war für die Zeit der Messung annähernd konstant. Die

Eichgerade wurde durch die beiden Azobenzol-Proben festgelegt. Zur Prüfung der Eichung schien es bei späteren Messungen günstig, eine weitere Testsubstanz mit in die Messung zu nehmen, wofür sich  $S_8$  (in besonders reiner Form) anbot.

Die ersten Werte lagen bei 327 und 332.

Nach Hinzunahme von  $S_8$  konnten diese Werte ungefähr bestätigt werden:

|             |    |     |      |      |      |
|-------------|----|-----|------|------|------|
| Probe 1     | MG | 348 | (340 | 348  | 357) |
| Probe 2     | MG | 320 | (315 | 320  | 324) |
| Probe $S_8$ | MG | 255 | (254 | 256) |      |

Die einzelnen Meßwerte zeigten größere Streuungen, aus denen sich noch keine genaue Aussage entnehmen ließ.

#### Abtrennung von geringen Mengen Verunreinigung

Das Schwefelprodukt konnte mit ebenfalls weniglöslichen Nebenprodukten verunreinigt sein, es wurde nochmals auf seine Zusammensetzung untersucht.

Entsprechend der Trennung von  $S_6$  und  $S_8$  wurde auch hier eine fraktionierte Fällung vorgenommen. Das vorliegende Produkt wurde zuerst mit 500 ml  $CS_2$  von Raumtemperatur extrahiert. Da sich das Gleichgewicht nur langsam einstellte, mußte in regelmäßigen Abständen etwa 1 Stunde lang geschüttelt werden. Die klare Lösung wurde am Rotavapor unter schonenden Bedingungen eingeeengt. (Badtemperatur 20-25°), wobei der nach und nach ausfallende Schwefel in 4 Fraktionen (F 1 bis F 4) geteilt wurde. Die Mutterlauge über der 4. Fraktion ergab beim vollständigen Eindampfen eine kleine Menge einer intensiv gelb gefärbten, schlecht kristallisierten Substanz, die sich gut in  $CS_2$  löste. Sie wurde nicht näher untersucht.

Danach wurde das bei der Kaltextraktion zurückgebliebene Produkt mit weiteren 500 ml  $\text{CS}_2$  bei  $40^\circ$  unter regelmäßigem Umschütteln extrahiert. Der Kolben stand dabei in einem Wasserbad. Die klare Lösung wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorher eingengt und in 3 Fraktionen (S 1 bis S 3) unterteilt. Beim vollständigen Einengen der restlichen Mutterlauge entstand hier eine Spur öligen Produkts, das nur wenig kristalline Beimengungen enthielt und sich in wenig  $\text{CS}_2$  gänzlich auflöste.

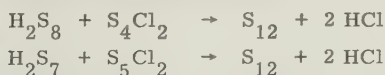
Die Fraktionen F 1 und F 4 sowie S 1 und S 3 wurden nun erneut auf ihr Molekulargewicht untersucht. Daneben wurden wie vorher wieder eine Testprobe  $\text{S}_8$  und zwei Azobenzol-Werte für die Eichung hinzugenommen. Dabei lagen die Konzentrationen der Azobenzol-lösungen etwas oberhalb bzw. unter denen der anderen Meßproben.

| Probe              | Molgew. | Einzelmessungen |        |
|--------------------|---------|-----------------|--------|
| F 1                | 383     | 384, 5          | 381, 7 |
| F 4                | 378     | 377             | 379    |
| S 1                | 388     | 387, 6          | 387, 6 |
| S 3                | 387     | 383, 8          | 389, 8 |
| $\text{S}_8$ -Test | 246     | 246, 4          | 246, 4 |

### Ergebnis:

Die durch Extraktion und fraktionierte Fällung versuchte Trennung führte nur zur Beseitigung von Verunreinigungen. Die untersuchten Fraktionen weisen übereinstimmend ein Molgewicht von 384 auf (Mittelwert der 4 Meßproben). Für  $\text{S}_{12}$  berechnet sich das Molgewicht zu 384, 77.

Bei der Umsetzung nach Versuch 22 ist als Nebenprodukt  $\text{S}_{12}$  möglicherweise aus Reaktionen wie:



entstanden, da die beiden eingesetzten Ausgangssubstanzen nicht formelrein waren.

#### 4.5.6. Untersuchungen einiger physikalischer Eigenschaften der neuen Substanz

##### Versuch 24

Zweck: Untersuchung verschiedener Kristallformen und des  
Schmelzpunkts der neuen Substanz

##### Durchführung:

Das aus  $\text{CS}_2$ -Lösungen beim Einengen isolierte Produkt zeigte unter dem Mikroskop eine Veränderung innerhalb kurzer Zeit. Die klar durchsichtigen, fast farblosen Kristalle, die meist als flache quadratische Platten mit einer eigentümlichen Vertiefung in den quadratischen Flächen anfielen, wurden nach 10-12 Minuten trüb durchscheinend und schließlich undurchsichtig. Nach etwa einer Stunde waren auch die glänzenden Kristallflächen matt und die Kanten verwittert. Das Produkt hatte eine helle grünlich-gelbe Färbung. Wenn man die frisch aus der Mutterlauge isolierten Kristalle in einem Gefäß mit gesättigter  $\text{CS}_2$ -Atmosphäre aufbewahrte, zeigte sich noch nach mehreren Stunden keine Zerfallserscheinung, was die Vorstellung von im Kristallgitter eingebautem  $\text{CS}_2$  stützt. Zur Untersuchung der Beständigkeit wurde die Substanz mit Benzol auf  $80^\circ$  erhitzt. Beim Abkühlen bildeten sich lange dünne Kristalle, die unter dem Mikroskop als klar durchsichtige Stäbchen zu erkennen waren. Diese Kristallform war noch nach Stunden unverändert und schien keine Instabilität zu zeigen.

##### Untersuchung des Schmelzpunktes

Eine Probe der aus Benzol kristallisierten Stäbchen wurde auf dem Kofler-Heiztisch erhitzt, ab  $110^\circ$  langsam mit nur 1-2 Grad/Minute. Die Kristalle schmolzen in einem scharf begrenzten Bereich von  $141,5$  bis  $142,5^\circ$ . Die erstarrte Schmelze kristallisierte nur nach Berührung mit einem Spatel wieder aus zu einem deutlich tiefer gelb gefärbten Stoff. Beim erneuten Aufheizen nach 5 bis 10 Minuten schmolz die Probe nunmehr bei  $114-116^\circ\text{C}$ .

Die aus  $\text{CS}_2$  kristallisierte Substanz wurde ebenfalls nach längerem Trocknen untersucht und ergab einen Schmelzpunkt von  $141-142^\circ$ . Durch sorgfältiges Abtrennen von Verunreinigungen war eine Steigerung des Schmelzpunkts auf  $145-146^\circ$  möglich, das Molekulargewicht lag dann bei 384 (siehe Versuch 23).

#### Ergebnis:

Die aus  $\text{CS}_2$ -Lösung ausfallende Kristallform des  $\text{S}_{12}$  zerfällt nach kurzer Zeit, wenn die umgebende Atmosphäre der Kristalle nicht an  $\text{CS}_2$ -Dampf gesättigt ist.

$\text{S}_{12}$  hat einen Schmelzpunkt von  $145-146^\circ\text{C}$  (Zersetzung), die wieder kristallisierte Probe schmilzt dann bei  $114-116^\circ$ .

#### Versuch 25

Zweck: Untersuchung des Sublimationsvermögens

#### Durchführung:

Bei der Schmelzpunktsbestimmung waren keinerlei Anzeichen für ein Sublimieren der Substanz zu erkennen. Erst nach Beginn des Schmelzens konnte eine Abscheidung von kleinen Tropfen am Deckglas wahrgenommen werden.

Die Sublimationsapparatur, deren Kühlfinger mit Trockeneis-Methanol gefüllt war, wurde beim Hochvakuum der Quecksilber-Diffusionspumpe ( $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) langsam aufgeheizt. Ab  $60^\circ$  wurde die Temperatur nach je 30 Minuten um 5 Grad angehoben. Bei  $110^\circ$  entstand eine kleine Menge eines Sublimats, der Versuch wurde deshalb abgebrochen. Der Schmelzpunkt einer Probe dieses Sublimats lag bei  $113-114^\circ$ , das nicht sublimierte Produkt hatte je nach Probe einen Schmelzpunkt von  $120$  bis  $140^\circ$ .

Ein weiterer Sublimationsversuch, bei dem eine Probe  $\text{S}_{12}$  unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb einer halben Stunde auf  $135^\circ$  erhitzt wurde, blieb erfolglos, auch als die Temperatur für weitere 10 Minuten auf  $139^\circ$  gesteigert wurde.

Ergebnis:

$S_{12}$  sublimiert unter den angegebenen Bedingungen nicht. Beim Erhitzen über mehr als 5 Stunden tritt Zersetzung ein. Das sublimierende Zersetzungsprodukt hat einen Schmelzpunkt von  $113-114^{\circ}$ .

Massenspektrometrische Untersuchung von  $S_{12}$ —

In einem Atlas Massenspektrometer wurde in einem Graphit-Tiegel eine Probe  $S_{12}$  im Hochvakuum auf ca.  $120^{\circ}$  erhitzt. Dabei zersetzte sich die Substanz, ohne auch nur teilweise unzersetzt zu verdampfen. Dies ging aus dem erhaltenen Spektrum hervor, das als maximale Bruchstücke nur solche mit einer Masse von 260 aufwies. Die Hauptbruchstücke entsprachen der Masse von  $S_8$ ,  $S_5$ ,  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_3$ ,  $S_7$ ,  $S_1$ . (Reihenfolge mit abnehmender Intensität). Eine genaue Auswertung des Spektrums war nicht möglich.

Ergebnis:

Ein massenspektrometrischer Nachweis von  $S_{12}$  war nicht möglich, was nach den Untersuchungen des Schmelzpunkts und des Sublimationsverhaltens von  $S_{12}$  nicht verwundert.

Versuch 26

Zweck: Herstellung gut ausgebildeter Kristalle von  $S_{12}$

Durchführung:

In einem 500 ml Erlenmeyerkolben NS 29 waren 400 ml einer bei  $80^{\circ}$  gesättigten Lösung von  $S_{12}$  in Benzol (pa, Riedel de Haen) mit wenigen Kristallkeimen versetzt worden.

Zum langsamen Abkühlen wurde der Kolben in ein großes Dewar-Gefäß gestellt, das 5 Liter Wasser von  $80^{\circ}$  enthielt. Der Deckel des Dewars war so isoliert, daß ein mittleres Temperaturgefälle von 2 Grad pro Stunde auftrat.

### Ergebnis:

Die entstandenen Kristalle eigneten sich gut für die Aufnahmen zur Röntgenstrukturanalyse.

Beim Verdunsten einer  $S_{12}$ -gesättigten Benzollösung von Raumtemperatur entstanden ebenfalls wohl ausgebildete Kristalle in Stäbchenform, deren Wachstum in Längsrichtung besonders bevorzugt war. Es entstanden sehr dünne Stäbchen von maximal 8 bis 10 mm Länge.

### Versuch 27

Zweck: Dichtebestimmungen von  $S_{12}$ -Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse

### Durchführung:

Die genaueste Bestimmung gelingt mit der Schwebemethode. Die Methode erfordert eine Flüssigkeit, deren Dichte leicht variiert werden kann, bis der Wert der zu untersuchenden Substanz erreicht ist (die Substanz schwebt). Voraussetzung ist weiterhin, daß weder die Flüssigkeit noch die Substanz dabei eine Veränderung erfährt. Die gewöhnlich verwendete KJ-Lösung schied hier aus, da die Dichte des  $S_{12}$ -Schwefels über dem Wert einer bei 20° gesättigten KJ-Lösung liegt.

#### a) Messung mit wässriger Silbernitrat-Lösung

Die  $S_{12}$ -Kristalle wurden vor dem Versuch in einem 100 ml-Schliffkolben in Wasser von absorbierter Luft befreit, indem die bei Wasserstrahlvakuum vergrößerten Luftblasen abgeschüttelt wurden. Dem Wasser war zur Entspannung etwas Netzmittel zugefügt worden. In einem kleinen Becherglas wurden gleichzeitig 5 ml Wasser mit  $AgNO_3$  gesättigt.

Die so vorbereiteten Kristalle wurden in feuchtem Zustand von der gesättigten Lösung gut benetzt. Durch tropfenweise Zugabe einer weniger konzentrierten Lösung von  $AgNO_3$  bei gleichzeitigem Rühren wurden die Kristalle zum Schweben gebracht.

Die Dichte einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, in der die Kristalle nach 35 Minuten noch nicht die Oberfläche erreicht hatten, wurde pyknometrisch bestimmt. Die Temperatur der Lösung betrug  $20^\circ\text{C}$ .

|                           |                   |
|---------------------------|-------------------|
| 2ml-Pyknometer (gefüllt): | 15,47170 g        |
| (leer):                   | <u>11,35107 g</u> |
|                           | 4,12063 g         |

Dichte der Lösung:  $2,060 \text{ g/cm}^3$

Bei dieser Methode zeigte sich die Lichtempfindlichkeit des Silbernitrats als nachteilig für die genaue Bestimmung. Es schied sich eine zunächst kaum sichtbare dunkle Schicht auf den Kristallen ab, die eine zu hohe Dichte ergaben.

#### b) Messung mit Chloroform-Bromoform-Lösung

Die Dichte der Flüssigkeiten wird angegeben mit:

|                 |          |        |
|-----------------|----------|--------|
| $\text{CHCl}_3$ | $D_{20}$ | 1,4890 |
| $\text{CHBr}_3$ | $D_{20}$ | 2,8904 |

Nach Zusammengeben der Flüssigkeiten im berechneten Verhältnis konnte die Substanz rasch zum Schweben gebracht werden.

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| 2ml-Pyknometer (gefüllt): | 15,4515 g        |
| (leer):                   | <u>11,3511 g</u> |
|                           | 4,1004 g         |

Dichte der Lösung:  $2,050 \text{ g/cm}^3$ .

Bei dieser Methode machte sich der hohe Dampfdruck der Lösung störend bemerkbar, wodurch besonders die pyknometrische Bestimmung der Lösung weniger genau zu ermitteln war. Als weiterer Fehler kam die Löslichkeit des Schwefels in den Flüssigkeiten hinzu.

c) Dichtebestimmung mit Thallium-Formiat-Malonat in  $H_2O$

Die Lösung ist als "Clericis Lösung" im Handel (Merck) und hat eine Dichte von 4.04.

Die Bestimmung war hiermit besonders exakt durchführbar, da keine Veränderungen von Lösung und schwebendem Kristall auftraten.

2ml-Pyknometer (gefüllt): 15,446425 g

(leer): 11,351075 g

4,095350 g

Dichte der Lösung: 2,047(6)  $g/cm^3$

Die Kristalle schwebten im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden, dabei wurde keine Veränderung der Stoffe festgestellt. Die Abweichungen der vorausgegangenen Messungen betragen weniger als 0,65 % bzw. 0,15 % vom letzten Meßwert.

Ergebnis:

Die experimentell ermittelte Dichte der aus Benzol kristallisierten Substanz  $S_{12}$  beträgt: 2,047  $g/cm^3$  bei  $20^\circ$ .

4.6. Bildung eines Schwefel-Zwölfrings

4.6.1. Synthese von  $S_{12}$  neben  $S_6$ -

Versuch 28

Zweck: Reaktion von Tetrasulfan und Dichlordisulfan zu  $S_6$ - und  $S_{12}$ -Schwefel

Durchführung:

8 g (61,5 mMol)  $H_2S_4$  und 8,3 g  $S_2Cl_2$  je in 150 ml Schwefelkohlenstofflösung wurden in der in Versuch 16 näher beschriebenen Apparatur zu einem Gemisch von 900 ml absolutem Äther und 300 ml  $CS_2$ , das mit einem Eisbad auf  $0^\circ C$  temperiert und kräftig gerührt wurde, gleichzeitig langsam zugetropft.

Nach 15 Stunden hatte die klare gelbe Lösung eine geringe Menge hellgelben kristallinen Produkts am Kolbenboden abgeschieden. Die Lösung wurde wie bei den früheren Versuchen eingeengt, wobei zunächst eine tief orange Lösung zurückblieb. Nach einigen Stunden kristallisierte daraus  $S_6$ -Schwefel in den bekannten orangegelben Kristallen. Die Mutterlauge enthielt nur noch etwas öliges Nebenprodukt. Die am Boden des Reaktionskolbens abgeschiedene Materie wurde gesondert untersucht. Sie erwies sich als  $S_{12}$  in fast reiner Form mit einem Schmelzpunkt von  $140-142^\circ$ .

Ausbeute: 5, 51 g  $S_6$  (Rohsubstanz entspr. 52 % d.Th.)  
253 mg  $S_{12}$  (entsprechend 2, 5 % d.Th.)

#### Ergebnis:

Die Umsetzung von Tetrasulfan und Dichlordisulfan in Schwefelkohlenstoff-Äther-Lösung ergibt eine geringe Menge  $S_{12}$  neben  $S_6$  als Hauptreaktionsprodukt.

#### 4.6.2. Umsetzung langkettiger Sulfane

##### Versuch 29

Zweck: Reaktion von Oktasulfan mit Dichlortetrasulfan

##### Durchführung:

5, 0 g (25 mMol)  $S_4Cl_2$  und 6, 5 g Oktasulfan mit etwa 40 % reinem  $H_2S_8$ , je in 150 ml  $CS_2$  gelöst, wurden in der oben angegebenen Apparatur nach dem Verdünnungsprinzip bei  $20^\circ$  zur Reaktion gebracht. Das vorgelegte Reaktionsmedium bestand aus 900 ml absolutem Äther und 300 ml  $CS_2$ .

Nachdem die Reaktionspartner vereinigt waren, wurde noch eine halbe Stunde weiter gerührt. Danach stand die von einer Fällung getrübe Lösung über Nacht bei Raumtemperatur und wurde wie bei früheren Versuchen aufgearbeitet. Während von der gelben

Lösung ein oranges Öl mit nur wenig  $S_{12}$  (30 mg) zurückblieb, konnte durch wiederholtes Extrahieren der Fällung im Reaktionskolben mit  $CS_2$  eine größere Menge  $S_{12}$  isoliert werden. Das Produkt war leicht an seiner typischen Kristallform zu erkennen, die Substanz hatte einen Schmelzpunkt von  $141-142^\circ$ . Der in großer Menge vorhandene Rückstand war auch in heißem  $CS_2$  unlöslich. Eine Probe der amorphen Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von  $110-112^\circ$ .

Ausbeute: 697 mg  $S_{12}$  (= 7,2 % d.Th.), berechnet auf die geschätzte Menge reines Oktasulfan: 18 %.

#### Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Oktasulfan mit Dichlortetrasulfan entsteht  $S_{12}$  in bisher größter Ausbeute. Nebenprodukt ist eine unlösliche feste Materie vom Schmelzpunkt  $110-112^\circ$ , vermutlich Polymer-schwefel.

#### 4.6.3. Stabilität von $S_{12}$

##### Versuch 30

Zweck: Untersuchungen zur Beständigkeit des  $S_{12}$  gegen Einwirkung von Röntgenstrahlung und Tageslicht

##### Durchführung:

Bei den ersten Röntgenaufnahmen lieferten die zunächst benutzten  $S_{12}$ -Kristalle, die aus  $CS_2$ -Lösung entstanden waren, die typischen Streuungen von amorphem Material, wie sie bei Pulveraufnahmen erhalten werden. Das bestätigte den Zerfall des Kristallgitters, was unter dem Mikroskop bereits beobachtet worden war (Versuch 24). Die aus benzolischer Lösung gewachsenen Kristalle gaben bei Weissenberg-Aufnahmen mit ungefilterter  $Cu K \alpha$ -Strahlung dagegen scharfe Reflexe. Die Substanz hatte also ein Kristallgitter, das gegen Röntgenstrahlung zumindest für einige Stunden stabil war. Der von J. Donohue genau untersuchte  $S_6$ -Schwefel zeigt eine geringe

Stabilität gegen Röntgenstrahlung; die Probe für Weißenberg-Aufnahmen mußte stündlich erneuert werden.

Die Stabilität von  $S_{12}$  erwies sich als sehr groß, als nach einer Reihe von Aufnahmen an einem Kristall mit insgesamt 70 Stunden Röntgenstrahlung keine Ermüdungserscheinungen oder Zerfall zu erkennen waren, was aus der Qualität der aufgenommenen Reflexe hervorgeht.

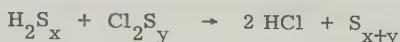
Nach Ablauf von vier Monaten wurden nochmals Aufnahmen von dem selben Kristall hergestellt, welche ohne Minderung weiterhin scharfe Reflexe lieferten. Während der Zeit war der Kristall bei Tageslicht aufbewahrt worden.

#### Ergebnis:

Die aus Benzol-Lösungen ausfallende Kristallform ist gegen Tageslicht und Röntgenlicht stabil. Nach Ablauf von 4 Monaten war keine Veränderung zu erkennen, die Röntgenaufnahmen bestanden weiterhin aus scharfen Reflexen.

## 5. Zusammenfassung

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, durch gezielte chemische Reaktionen erstmals neue Verbindungen des Schwefels mit sich selbst zu synthetisieren nach der formal sehr einfachen Gleichung



Als erstes wurde ein Sechsring aus Tetrasulfan und Dichlordisulfan erhalten. Die Reaktion erfolgt nach dem Verdünnungsprinzip in wasserfreiem Diäthyläther zu einem Gemisch von  $\text{S}_6$ , polymerem Schwefel und einem Anteil  $\text{S}_8$ . Durch sorgfältiges Aufarbeiten des Reaktionsproduktes unter schonenden Bedingungen konnte eine Trennung des  $\text{S}_6$ -Schwefels von  $\text{S}_8$ -Verunreinigungen erzielt werden, der mit den bekannten Eigenschaften des Rho-Schwefels ( $\text{S}_6$  nach Engel) übereinstimmt. Das maßgebliche Kriterium für die Reinheit der Substanz ist in diesem Fall das Molekulargewicht, welches mit einer geringen Abweichung vom berechneten Wert gefunden wurde.

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß das angewandte Verfahren grundsätzlich zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet ist, wurde die Synthese eines Zehnrings in Angriff genommen. Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}_6$  mit  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  in absolutem Äther führt zu einer Schwefelmodifikation, die aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert wurde. Jedoch zeigte sich die Instabilität des Produkts bei der Molekulargewichtsbestimmung, deren Werte nach 24 Stunden bereits eine merkliche Zunahme an  $\text{S}_8$ -Verunreinigung anzeigten. Die Einwirkung von Röntgenstrahlung erhöhte die Umwandlungsgeschwindigkeit stark. Damit entzieht sich der so erstmals gewonnene Cyclodekaskchwefel  $\text{S}_{10}$  bis jetzt noch einer genaueren Untersuchung.

Bei den Versuchen zur Bildung von Molekülen mit ungerader Atomzahl aus  $\text{H}_2\text{S}_4$  mit  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  zu einem Schwefel-Siebenring und aus  $\text{H}_2\text{S}_6$  mit  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  zu einem Schwefel-Neunring, entstehen keine kristallinen End-

produkte. Offenbar zerfällt das anfangs gebildete, ölige niedermolekulare Produkt sehr rasch unter Bildung polymeren Schwefels. Der Aufbau eines regelmäßigen Kristallgitters aus  $S_7$ - oder  $S_9$ -Molekülen ist anscheinend nicht zu verwirklichen.

Die Bildung eines Zwölfrings aus den entsprechend langkettigen Sulfanen gelang in einem Reaktionsmedium von Äther und Schwefelkohlenstoff nach dem Verdünnungsprinzip. Die erhaltene Substanz kristallisiert in hellgelben, klar durchsichtigen Stäbchen mit einem Schmelzpunkt von  $145-146^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Elementar-Analyse weist 99,85 % Schwefel auf.

Die Löslichkeit der Substanz ist in Benzol sehr gering, in Schwefelkohlenstoff lösen sich 2 g/Liter, so daß eine Molgewichtsbestimmung nur in diesem Lösungsmittel durchführbar war. Der gemessene Wert entspricht dem theoretisch geforderten für  $S_{12}$ .

Die Röntgenstrukturanalyse der aus Benzol entstandenen Kristalle zeigte eine überraschend große Stabilität des Materials gegen Röntgenstrahlung. Aus den Aufnahmen ergibt sich eine bisher unbekannte Schwefel-Struktur. Im  $S_{12}$ -Schwefel liegt eine Anordnung in drei Ebenen vor, wodurch das Molekül eine dichtere Packung erhält als bei einer analogen Kronenform. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel zeigen nur sehr geringe Abweichungen von den aus  $S_8$ -Schwefel bekannten Daten.

## 6. Literaturverzeichnis

- 1) F. Fehér, G. Winkhaus, Z. anorg. allg. Chem. 288, 123 (1956)
- 2) F. Fehér, W. Kruse, ebenda, 293, 302 (1957)
- 3) F. Fehér, K. Naused, H. Weber, ebenda, 290, 303 (1957)
- 4) E. Mohr, J. pr. Chemie (2) 98, 315, 349 (1918)
- 5) R. C. Engel, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 112, 866 (1891)
- 6) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. 88, 321 (1914)
- 7) J. Donohue, A. Caron, E. Goldish, J. Am. Chem. Soc. 83, 3748 (1961)
- 8) L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. (US) 35, 495 (1949)
- 9) J. Berkowitz, J. R. Marquart, J. Chem. Phys. 39, No 2 275 (1963)
- 10) N. W. Luft, Monatshefte Chem. 86, 474 (1955)
- 11) F. Fehér, M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. 254, 289 (1947)
- 12) H. Böhme, E. Schneider, Ber. dtsch. Chem. Ges. 76, 483 (1943)
- 13) P. D. Bartlett, G. Meguerian, J. Am. Chem. Soc. 78, 3710 (1956)
- 14) E. Wilhelm, Diplomarbeit, Univ. Marburg (1964)
- 15) P. D. Bartlett, G. Lohaus, C. D. Weis, J. Am. Chem. Soc. 80, 5064 (1958)
- 16) J. Berkowitz, A. Chupka, J. Chem. Phys. 40, 287 (1964)
- 17) C. B. Meyer, Privat-Mitteilung, Univ. of Washington, 1964  
Seattle, Washington
- 18) F. Graf, Dissertation, Univ. Marburg (1964)

## Lebenslauf

Eckart Wilhelm

1. 11. 1938 geboren in Wilhelmshaven  
Vater: Eduard Wilhelm, Marine-Baurat  
Mutter: Elfriede Wilhelm, geb. Bunks
- 1944-1949 Besuch der Volksschule in Marburg
- 1949-1958 Realgymnasium Marburg
- 1958 Reifeprüfung und Beginn des Chemie-Studiums  
an der Philipps-Universität Marburg
- 1960 Diplomchemiker-Vorexamen
- 1963 Diplomchemiker-Hauptexamen
- 1963-1964 Oktober bis Juli 1964 Diplomarbeit unter An-  
leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt
- 1964-1965 Ab Juli 1964 Anfertigung einer Dissertation  
ebenfalls unter Leitung von Herrn Professor  
Dr. Max Schmidt am Institut für Anorganische  
Chemie der Universität Marburg







